



UFSM

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA PIRODRÓLISE
PARA O PREPARO DE PAPELÃO HIDRÁULICO VISANDO
A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO**

Natália Hoffmann Rossi

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA PIRODRÓLISE
PARA O PREPARO DE PAPELÃO HIDRÁULICO VISANDO
A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO**

por

Natália Hoffmann Rossi

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

Orientador: Dr. Valderi Luiz Dressler

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**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

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA PIROIDRÓLISE PARA O
PREPARO DE PAPELÃO HIDRÁULICO VISANDO A DETERMINAÇÃO DE
HALOGÊNIO**

Elaborada por
Natália Hoffmann Rossi

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler – Orientador (UFSM - RS)

Prof. Dr^a. Claudia Smaniotto Barin (UFSM - RS)

Prof. Dr. Sergio Roberto Mortari (UNIFRA - RS)

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, pela orientação, amizade, exemplo de profissionalismo, pela transmissão de conhecimentos e oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pelo exemplo profissional, dedicação, apoio, confiança e amizade. Além de todos os ensinamentos e oportunidades que contribuíram no meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. **Cesar Augusto Bizzi**, pela cooperação e participação como banca examinadora da qualificação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **José Neri Gottfried Paniz**, por sua co-orientação, amizade e contribuições feitas para o aprimoramento deste trabalho.

Aos professores do Setor de Química Industrial e Ambiental, Dr. **Edson Muller**, Dr. **Fabio Andrei Duarte**, Dr^a. **Paola de Azevedo Mello** pela amizade, pelos ensinamentos fornecidos no decorrer do mestrado e colaboração durante a execução deste trabalho.

A Prof. Dr^a. **Claudia Smaniotto Barin** e Prof. Dr. **Sérgio Roberto Mortari** pela cooperação e participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que aperfeiçoaram este trabalho.

A todos os colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental, pela amizade, incentivo e companheirismo demonstrados. Agradeço em especial aos colegas **Francisco**, **Matheus**, **Rochele**, **Renan** e **Paula**, pela disposição e colaboração prestada durante a elaboração deste trabalho.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química, **Ademir** e **Valéria**, pela disposição demonstrada durante a execução deste trabalho.

A minha família pelo amor incondicional, suporte, dedicação, por sempre acreditarem e incentivarem minhas decisões. Ao meu namorado Felipe por todo apoio, amor e carinho. Dedico este trabalho a vocês. Obrigada por tudo!

***“A tarefa não é tanto ver aquilo que
ninguém viu, mas pensar o que ninguém
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”***

Arthur Schopenhauer

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
SUMÁRIO	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Papelão Hidráulico	5
3.1.1 Características gerais.....	5
3.2 Determinação de halogênios em amostras a base de compostos orgânicos.....	6
3.3 Métodos de preparo de amostra para posterior determinação de halogênios	8
3.3.1 Piroidrólise.....	8
3.3.2 Fusão	13
3.3.3 Combustão iniciada por micro-ondas	14
3.4 Determinação de halogênios	16
3.4.1 Métodos clássicos para determinação de halogênios	16
3.4.2 Potenciometria direta com eletrodo íon seletivo.....	17
3.4.3 Determinação de fluoreto por eletrodo íon-seletivo.....	17
3.4.4 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado..	18
3.4.5 Cromatografia de íons.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21

4.1	Instrumentação.....	22
4.2	Reagentes e Materiais.....	24
4.3	Amostras e materiais.....	25
4.4	Preparo de amostra.....	26
4.4.1	Piroidrólise.....	26
4.4.1.1	Descrição detalhada.....	26
4.4.1.2	Otimização do sistema.....	29
4.4.2	Preparo da amostra de papelão hidráulico por combustão iniciada por micro-ondas.....	32
4.4.3	Fusão.....	33
4.4.4	Resumo.....	34
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	36
5.1	Combustão Iniciada por micro-ondas.....	37
5.2	Otimização do sistema de piroidrólise.....	37
5.2.1	Avaliação da solução absorvedora.....	38
5.2.2	Avaliação da vazão da água.....	42
5.2.3	Avaliação da vazão do oxigênio.....	44
5.2.4	Avaliação do tempo de piroidrólise.....	46
5.2.5	Avaliação da temperatura do forno.....	48
5.2.6	Avaliação da massa de amostra.....	50
5.3	Fusão alcalina.....	52
5.4	Comparação dos resultados.....	53
6	CONCLUSÕES.....	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
	ANEXO 1.....	68
	Combustão iniciada por micro-ondas.....	68

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Sistema de piroidrólise desenvolvido para o preparo das amostras de papelão hidráulico e posterior determinação de halogênios. 1) frasco coletor, 2) condensador (tubo espiral de vidro, l = 15 cm, preenchido com gel refrigerado por efeito Peltier), 3) tubo espiral de vidro, 4) rolhas de silicone, 5) reator de quartzo (l = 45 cm, d.i. = 1,62 cm), 6) suporte para a amostra, barqueta, 7) forno de aquecimento eletrotérmico, 8a) tubo de aço móvel com abertura para introdução da barqueta, 8b) tubo auxiliar de aço, 9) conectores de PTFE, 10) fluxômetro, 11) bomba peristáltica, 12) frasco de polipropileno contendo água ultrapura.27
- Figura 2. Fotos das barquetas de alumina utilizadas para introdução das amostras dentro do tubo reator. a) barqueta sem amostra, b) barqueta com amostra.28
- Figura 3. Preparo do comprimido da amostra A de papelão hidráulico e celulose microcristalina, (a) celulose microcristalina e papelão hidráulico moído, (b) celulose e papelão misturados, (c) comprimido de papelão hidráulico e celulose para decomposição por MIC.33
- Figura 4. Preparo das amostras de papelão hidráulico para posterior determinação de halogênios.35
- Figura 5. Vista superior do sistema de piroidrólise utilizado para o preparo das amostras de papelão hidráulico e determinação de halogênios. 1) forno de aquecimento, 2) rolhas de silicone, 3) reator de quartzo com câmara lateral para entrada de água, 4) câmara para introdução de vapor d'água, 5) tubo auxiliar de aço inox com abertura para introdução da barqueta.38
- Figura 6. Efeito das soluções absorvedoras na recuperação dos halogênios. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtidos por MIC. SSA: sem solução absorvedora.39

- Figura 7. Efeito da vazão da água na recuperação dos halogênios. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C, sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC.43
- Figura 8. Efeito da vazão do oxigênio frente à recuperação dos halogênios no sistema de piroidrólise desenvolvido. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C, vazão da água de 1 mL min⁻¹ e sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC.45
- Figura 9. Efeito do tempo de aquecimento do reator na recuperação dos halogênios no sistema de piroidrólise desenvolvido. Condições de piroidrólise: massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C, vazão da água de 1 mL min⁻¹ e sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC.47
- Figura 10. Efeito da temperatura do forno na recuperação dos halogênios no sistema de piroidrólise desenvolvido. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C, vazão da água de 1 mL min⁻¹ e sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC.49
- Figura 11. Efeito da massa na recuperação dos halogênios no sistema de piroidrólise desenvolvido. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, temperatura do forno de 1000 °C, vazão da água de 1 mL min⁻¹ e sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC..51

- Figura 12. Aspecto final dos digeridos após a decomposição de papelão hidráulico por fusão. O frasco enumerado 1 é o resultado de uma solução de um branco. Os demais 2, 3 e 4 são soluções resultantes da fusão de 200 mg de papelão hidráulico e dos fundentes.52
- Figura 13. Aspecto final dos digeridos de 3 replicatas, após a decomposição de papelão hidráulico por MIC.....70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros operacionais para a determinação de Br e I por ICP-MS.....	24
Tabela 2. Condições iniciais para a otimização do sistema de piroidrólise.	29
Tabela 3. Avaliação da temperatura do condensador na recuperação de F, Cl, Br e I. Os valores são a média e os respectivos desvios padrão para n = 3. .	41
Tabela 4. Avaliação do condensador, refrigerado com banho de gelo e com gel (efeito Peltier) na recuperação de F, Cl, Br e I. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno a 1000 °C e sem o uso de solução absorvedora.	41
Tabela 5. Comparação dos resultados para F, Cl, Br e I obtidos por piroidrólise, fusão e MIC. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 3 para MIC, n = 5 para piroidrólise). .	54
Tabela 6. Resultados obtidos com as condições de piroidrólise otimizadas para a amostra 1 cortada. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações.	55
Tabela 7. Resultados para F, Cl, Br e I obtidos por piroidrólise e MIC, para a amostra 2. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 3 para MIC, n = 5 para piroidrólise).	55
Tabela 8. Limites de detecção para F, Cl, Br e I obtidos por IC, ICP-MS e ISE após preparo de 300 mg de papelão hidráulico por piroidrólise e 100 mg de papelão hidráulico por MIC. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 3 para MIC, n = 5 para piroidrólise).	56
Tabela 9. Características do método proposto.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*
- CNTP, condições normais de temperatura e pressão
- d.i., diâmetro interno
- DRC, cela dinâmica de reação, do inglês *dynamic reaction cell*
- FAAS, espectrometria de absorção atômica com chama do inglês *flame atomic absorption spectrometry*
- FEP, etileno propileno fluorado, do inglês *fluorinated ethylene propylene*
- HCFC, hidro-cloro-flúor-carbono
- 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*
- PE, polietileno
- PTFE, politetrafluoretileno, do inglês *polytetrafluorethylene*
- RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*
- v/v, volume por volume
- MTS 134.00, Material Test Sheet

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de piroidrólise para o preparo de amostra de papelão hidráulico para a determinação de halogênios. Esses materiais são geralmente utilizados para vedações, principalmente de motores e de reatores nucleares. Em virtude do contato do material de vedação com o líquido de arrefecimento desses motores pode ocorrer a lixiviação dos halogênios, formando seus respectivos ácidos o que causa a corrosão dos equipamentos, além de liberar esses compostos ao meio ambiente. Em relação aos sistemas já descritos na literatura, modificações foram feitas no sistema de introdução da amostra, no reator de quartzo e no condensador de vapor d'água. A barqueta contendo a amostra é introduzida através de um dispositivo de aço inox e o reator de quartzo é integrado com o sistema de geração de vapor d'água. A condensação de vapor é feita por duas serpentinas de vidro, sendo uma refrigerada por efeito Peltier. Os parâmetros inerentes ao sistema foram avaliados, sendo a temperatura do forno de 1000 °C, a vazão do gás (O₂) de 0,2 L min⁻¹, vazão da água de 1 mL min⁻¹, tempo de piroidrólise de 7 min, massa de amostra de 300 mg e sem a utilização de solução absorvedora. Os resultados foram comparados com os obtidos a partir do preparo da amostra utilizando os métodos de combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e fusão. Os resultados obtidos por piroidrólise são semelhantes (teste t nível de confiança 95%) aos obtidos por MIC, utilizado como método de referência (para o preparo da amostra), mas não foram semelhantes aos obtidos por fusão (teste t nível de confiança 95%). A precisão dos resultados é boa (RSD < 10%). O sistema desenvolvido forneceu mais agilidade e facilidade para realizar a piroidrólise e pode ser recomendado para o preparo de amostra de papelão hidráulico visando à determinação de halogênios. A determinação de flúor foi efetuada por eletrodo íon seletivo (ISE), cloro por cromatografia de íons (IC), bromo e iodo por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

ABSTRACT

A pyrohydrolysis system was developed for sample preparation for halogen determination in hydraulic cardboard. These materials are used for sealings, mainly engines and nuclear reactors. Because of the contact of the sealing material with the cooling liquid of these engines leaching of halogens may occur forming their respective acids which cause corrosion of the equipment and release these compounds to the environment. In relation to previous systems cited in the literature, changes of the sample introduction systems, quartz reactor tube and the condenser of water vapor have been made. Sample boat is introduced in the system through a stainless steel tube and quartz reactor is integrated with the water vapor generator. Water vapor is condensed through two glass serpentines, one being refrigerated by Peltier effect. Parameters of the system were evaluated, being the samples heated during 7 min at temperatures of 1000 °C with a gas flow rate (O₂) of 0.2 mL min⁻¹, water flow rate of 1 mL min⁻¹, 300 mg of sample mass and no absorption solution was used. Oxygen was used as carrier gas to assist the sample combustion. The results were compared with the ones obtained by microwave-induced combustion (MIC) and fusion. The pyrohydrolysis results are comparable (at a confidence level of 95%, t-test) with those obtained by MIC, used as reference method for sample preparation. The precision of the results was good (RSD < 10%). In this way, the pyrohydrolysis system developed can be used to hydraulic cardboard sample preparation for halogens analysis.

1 INTRODUÇÃO

Papelões hidráulicos constituem uma classe de materiais de vedação originalmente compostos por amianto grafitado comprimido com um material aglutinante, como elastômeros. Esses materiais são classificados conforme o tipo de aglutinante e propriedades relacionadas à resistência térmica e mecânica.¹ Em virtude da proibição de aplicações industriais do amianto em diversos países, materiais substitutos têm sido investigados, tais como silicato de cálcio, fibra de carbono, fibra de celulose, fibra cerâmica, fibra de vidro, fibra de aço, aramida, polietileno (PE) e politetrafluoretileno (PTFE).²

Esses materiais são geralmente utilizados para vedações, principalmente de motores e de reatores nucleares. Em virtude do contato do material de vedação com o líquido de arrefecimento desses motores pode ocorrer a lixiviação dos halogênios formando seus respectivos ácidos o que causa a corrosão dos equipamentos, além de liberar esses compostos ao meio ambiente.³

O método sugerido para decomposição de papelão hidráulico e determinação de flúor e cloro é a fusão, porém este pode não ser o mais adequado para a posterior determinação de halogênios,⁴ pois é efetuado em sistemas abertos, o que pode causar contaminações provenientes do ambiente ou perdas dos elementos. Além disso, os fundentes utilizados também podem ser fontes de contaminação e geram soluções de alto teor salino, podendo causar interferências na etapa de determinação. Devido a isso, é necessário o desenvolvimento de métodos mais simples e que permitam a determinação desses elementos em papelão hidráulico, de preferência, livre de interferências.

De um modo geral, os métodos de decomposição com uso de ácidos para a determinação de halogênios apresentam, sobretudo, problemas de perdas destes elementos por volatilização. Por esse motivo, métodos como a piroidrólise^{4,5}, a extração alcalina⁶ e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC)^{7,8} têm sido utilizados com êxito para esta finalidade.

A piroidrólise é um método de preparo de amostras relativamente simples, na qual a amostra é submetida a elevadas temperaturas para volatilização de alguns

elementos, como os halogênios, que em contato com vapor d'água formam seus respectivos ácidos e, normalmente, são coletados em uma solução absorvedora, podendo esta ser levemente alcalina ou água. A piroidrólise apresenta elevada eficiência para a liberação quantitativa dos halogênios, gerando soluções que são compatíveis com as técnicas de determinação. As técnicas mais utilizadas para a determinação de halogênios são os métodos clássicos, como a titulação, e os métodos instrumentais, como a cromatografia de íons (IC)^{9,10}, a potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE)^{11,12}, a coulometria⁵, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)^{9,13}, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)^{9,14}, e a análise por ativação neutrônica (NAA)¹⁵.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de um sistema para piroidrólise para a posterior quantificação de halogênios em papelão hidráulico usado como vedante de motores. As condições de piroidrólise foram otimizadas e o método validado. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos após o preparo da amostra por MIC e fusão. Flúor foi determinado por ISE, cloro por IC, bromo e iodo por ICP-MS.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão está dividida em duas partes. Na primeira delas, serão abordados alguns aspectos gerais sobre o papelão hidráulico e os problemas ocasionados pela presença de halogênios em sua constituição. Na segunda parte serão discutidos os conceitos sobre a piroidrólise, bem como sua aplicação no preparo de amostras. Também serão discutidos outros métodos empregados para o preparo de amostras para posterior determinação de halogênios utilizando diferentes técnicas analíticas.

É importante destacar que, embora a determinação de halogênios seja feita para o controle de qualidade do papelão hidráulico, não foram encontrados trabalhos na literatura que descrevam a determinação de halogênios nesses materiais.

3.1 Papelão Hidráulico

3.1.1 Características gerais

Existe uma grande variedade de materiais empregados para a fabricação de juntas para vedação, principalmente de motores e reatores. Dentre os materiais utilizados para esta finalidade estão as borrachas naturais e sintéticas, outros polímeros e papelões hidráulicos. Os papelões hidráulicos compreendem uma ampla classe de juntas que, até em torno de 1980, eram compostas por amianto grafitado comprimido com um material aglutinante. Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), os papelões hidráulicos são divididos conforme o tipo de material aglutinante e as temperaturas e pressões a que resistem.¹

Atualmente, aproximadamente 50 países proibiram a industrialização e a comercialização de todos os tipos de amianto, devido a riscos para a saúde e ao meio ambiente. Por esse motivo, outros materiais estão sendo utilizados como vedantes. Silicato de cálcio, fibra de carbono, fibra de celulose, fibra cerâmica, fibra de vidro, fibra de aço, aramida, polietileno (PE), politetrafluoretileno (PTFE), estão entre os materiais utilizados no lugar do amianto.

O papelão hidráulico, possui características próprias como a resistência a altas temperaturas e pressões, além de ser resistente a diferentes substâncias químicas tais como óleos, água, gases, soluções salinas, combustíveis, álcoois, ácidos orgânicos e inorgânicos.¹⁶ Devido a essas características ele tem amplo uso, entre eles a vedação de reatores nucleares.³

A diferença principal entre os diversos tipos de papelões hidráulicos decorre, sobretudo, dos diversos aditivos empregados, tais como corantes, retardantes de chama, agentes anti-espumantes, estabilizadores térmicos, modificadores de impacto, lubrificantes, plastificantes, preservantes, coadjuvantes de processo e estabilizadores ultravioleta (UV).²

Os halogênios presentes nesse tipo de material podem ser oriundos destes aditivos. Dentre esses, podem-se destacar os aditivos retardantes de chama que possuem em suas formulações elementos como cloro e bromo. Além disso, como os aditivos anti-espumantes que são, basicamente, formados por hidro-cloro-flúor-

carbono (HCFC), contribuindo para o aumento na concentração destes elementos no papelão hidráulico.

Os halogênios são considerados contaminantes nesse tipo de material. Além disso, problemas ambientais estão relacionados com a emissão desses elementos para os meios aquático e atmosférico.^{17,18} Portanto, por tratar-se de um material complexo e de composição variada os fabricantes devem seguir normas reguladoras para controle de qualidade e minimização de riscos, como os acima citados. Além disso, deve-se considerar a durabilidade dos equipamentos em que estes são empregados.

3.2 Determinação de halogênios em amostras a base de compostos orgânicos

Não foram encontradas referências associadas à determinação de halogênios em papelão hidráulico utilizando-se as palavras-chave “*hydraulic cardboard*” e “*industrial gaskets*” nos sites de busca www.webofknowledge.com e www.sciencedirect.com. A determinação de halogênios nesse tipo de amostra é preconizada por normas, como a MTS 134.00, as quais recomendam valores limites máximos para cloro e flúor. Sendo assim, nesta parte da revisão será dada ênfase para alguns exemplos de trabalhos que tratam sobre o preparo de amostras de carvão e polímeros para a determinação de halogênios.

Para a determinação de halogênios, Sredovic e colaboradores,¹⁹ utilizaram um sistema de piroidrólise para decomposição de carvão. Flúor foi determinado por ISE.

A piroidrólise foi utilizada por Bettinelli e colaboradores¹⁰ para o preparo de amostras de carvão a fim de determinar Cl, F, Br e I. O carvão é utilizado em usinas térmicas e o controle dos halogênios é necessário, pois na combustão das mesmas pode ocorrer a liberação de compostos poluentes, como os respectivos ácidos voláteis. A amostra foi submetida à piroidrólise em uma temperatura de 1100 °C, e os produtos foram absorvidos em solução de Na₂CO₃/NaHCO₃. As determinações de F e Cl foram feitas por IC e as determinações de Br e I por ICP-MS.

Wu e colaboradores²⁰ também utilizaram a piroidrólise para decomposição de amostras de carvão e determinação de iodo por espectrofotometria. Os autores

verificaram os parâmetros que mais influenciam na reação de piroidrólise como, temperatura, massa de amostra, vazão de oxigênio e concentração da solução absorvedora (NaOH). Vazão de oxigênio de $0,12 \text{ mL min}^{-1}$, temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 30 min, e NaOH $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ como solução absorvedora foram as condições finais utilizadas. O método proposto pode ser utilizado para análise rotineira de iodo em carvão.

Moraes e colaboradores²¹, avaliaram a combustão iniciada por micro-ondas, combustão em frasco de oxigênio e extração alcalina assistida por micro-ondas em frascos fechados para o preparo de elastômeros para posterior determinação de halogênios. MIC foi o método escolhido devido a alta frequência de decomposição e a compatibilidade da solução final da decomposição com as técnicas de determinação utilizadas. Este método foi adequado para a decomposição de elastômeros e determinação de halogênios.

A MIC também foi utilizada como método de preparo de amostras de fluoropolímeros (PTFE, PTFE-TMF e FEP) e determinação de impurezas (Ag, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, e Ni). A solução absorvedora mais adequada foi avaliada e a determinação dos elementos foi efetuada por ICP OES e ICP-MS. As amostras na forma sólida também foram analisadas por análise por ativação neutrônica. Flúor também foi determinado, pois os digeridos contendo altas concentrações de flúor aumentam o risco de ataque aos materiais utilizados, como superfícies de quartzo e vidro dos frascos de digestão e sistema de nebulização no ICP-MS e ICP OES. SiF_4 e SiF_3 foram determinados por cromatografia a gás, devido a serem as espécies majoritárias. Contudo, a maior parte da matriz dos fluoropolímeros foi volatilizada como CF_3 e CF_2 durante a combustão. Apesar da alta concentração de flúor encontrada na solução final, após decomposição de 400 mg de amostra, não foram observados danos nas superfícies de quartzo, tampouco nos sistemas de nebulização.²²

3.3 Métodos de preparo de amostra para posterior determinação de halogênios

O preparo da amostra é uma etapa crítica na sequência analítica, devido a possíveis erros que podem ocorrer nesta etapa, como contaminação proveniente do ambiente, por reagentes e soluções, impurezas em frascos, perdas por volatilização, ou a adsorção de elementos nos frascos e decomposição incompleta da amostra.⁴ Esta etapa torna-se ainda mais crítica quando se visa à determinação de halogênios, por serem elementos de alta volatilidade.²³

Desta forma, considerando o preparo de amostras para a determinação de halogênios, serão descritos os métodos de piroidrólise, fusão e MIC, uma vez que são os mais utilizados. Ênfase será dada ao preparo de amostras com elevado teor de carbono.

3.3.1 Piroidrólise

A piroidrólise consiste em submeter o material a temperaturas da ordem de 1000 °C na presença de vapor d'água. Desse modo, ocorre a reação de hidrólise de alguns elementos, que podem ser halogênios, boro ou enxofre.²⁴ Estes elementos podem vir a formar seus respectivos ácidos ou óxidos voláteis, que serão carreados através da passagem de um gás para um condensador, onde o vapor é condensado e a solução é coletada.²⁵ O gás carreador pode ser ar, oxigênio ou gás inerte. Entre os halogênios, o cloro, o bromo e o iodo são mais suscetíveis a perdas devido a características como a alta volatilidade do próprio ácido formado (HCl, HBr e HI) ou a formação de compostos voláteis, tais como Br₂ e I₂.⁴ Caso seja necessária, a solução absorvedora, geralmente, será alcalina, como soluções de hidróxido de amônio e carbonato de amônio diluídas. Para elementos onde ocorre a formação de ácidos voláteis, estes são neutralizados na presença das soluções absorvedoras alcalinas formando os respectivos sais, de forma que o pH da solução seja mantido próximo da neutralidade.²⁶

Além das espécies voláteis formadas, óxidos e hidróxidos podem ser formados. A maioria destas espécies são pouco voláteis nas temperaturas utilizadas e acabam permanecendo no reator. Isso é uma característica importante da

piroidrólise, pois ocorre a separação dos elementos de interesse dos demais componentes da matriz.²⁷

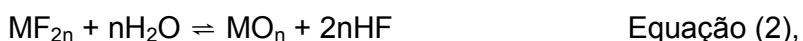
Pela possibilidade de controle da temperatura do reator, o modo de aquecimento mais utilizado em piroidrólise é o forno com aquecimento eletrotérmico. No entanto, o aquecimento também pode ser feito com o emprego de uma chama. Os reatores utilizados são de quartzo, sílica fundida, platina, níquel ou cerâmica. Para escolha do reator, deve-se considerar as características da amostra e o elemento a ser determinado, devido ao fato de que os elementos podem vir a sofrer recombinações com o material do reator, bem como a amostra reagir com o reator ou ainda verificar se o mesmo suporta a temperatura empregada no processo.²⁸

Este método de preparo de amostras, embora ainda não fosse denominado piroidrólise, surgiu na década de 1940 com o objetivo de determinar fluoreto utilizado no processo de separação de isótopos de urânio.^{29,30}

Fremy³¹, avaliou a hidrólise de fluorita, passando vapor d'água sobre a amostra em um tubo de platina aquecido, obtendo ácido fluorídrico no condensado, que foi estabilizado para posterior determinação. Alguns anos depois, Domange³² estudou as constantes de equilíbrio de uma variedade de metais e alguns fluoretos. Em seu trabalho, um fluxo de vapor d'água passava por um tubo de platina contendo os fluoretos. Após a Segunda Guerra Mundial, o mesmo autor, juntamente com Wohlhuter, continuaram o trabalho e demonstraram a constante de equilíbrio para a reação com U(IV) em temperaturas na faixa de 200 °C a 500 °C, como mostrado na Equação (1).



Com isso foi possível concluir que temperaturas mais elevadas favorecem a formação dos produtos de hidrólise, sendo que em 250 °C, a constante de equilíbrio (K) é $1,36 \times 10^{-7}$, e com o aumento da temperatura para 1000 °C o valor estimado para a constante é de 1,93. A reação genérica segue de acordo com a Equação (2).



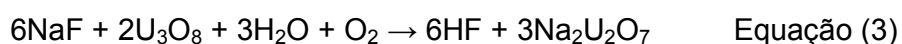
onde M é um elemento metálico.

Reunindo as informações anteriores, Warf e colaboradores²⁹, em 1954, desenvolveram um sistema para piroidrólise, que se baseava na passagem de vapor de água sobre a amostra aquecida a aproximadamente 1000 °C no interior de um tubo reator de platina, seguida por condensação e titulação do ácido fluorídrico produzido com NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Os autores concluíram que os fluoretos, de acordo com a cinética de liberação, podem ser divididos em dois grupos:

1) os rapidamente hidrolisáveis (AlF₃, BiF₃, MgF₂, ThF₄, UF₄, UF₃, UO₂F₂, VF₃, ZnF₂, ZrOF₂, e fluoretos de terras raras), que são compostos liberados quantitativamente em poucos minutos, e

2) os lentamente hidrolisáveis (fluoretos de metais alcalinos, alcalinos terrosos), que não são quantitativamente liberados, além de possuírem reação lenta. Sendo que os últimos, quando misturados com óxidos, tais como U₃O₈, foram liberados mais rapidamente, e o mecanismo sugerido é mostrado na Equação (3).²⁹



Estes óxidos foram denominados de aceleradores. Através deste trabalho ficou demonstrado que os aceleradores são importantes para aumentar a velocidade de reação e que outros óxidos também podem servir como aceleradores, como óxidos de alumínio, cromo, vanádio e zinco.²⁹

Os aceleradores são substâncias utilizadas na reação de piroidrólise e 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 halogênios. Desta forma, os seguintes óxidos podem ser utilizados como aceleradores para reações de piroidrólise: U₃O₈, WO₃, Na₂W₂O₇, Al₂O₃, Cr₂O₃, CeO₂, SiO₂ e V₂O₅.³³

Para avaliar a hidrólise de fluoretos de terras raras, Banks e colaboradores³⁴ avaliaram o efeito de vários aceleradores como U₃O₈, CeO₂, Cr₂O₃ e V₂O₅, utilizando o mesmo sistema proposto por Warf e colaboradores²⁹. Os autores verificaram que a cinética de liberação de flúor para cada um dos sais é diferente. Sendo que U₃O₈ foi mais eficiente para liberação de ítrio, samário e európio, e Cr₂O₃ mais efetivo para fluoreto de lantânio, neodímio e praseodímio. O maior tempo para completa

liberação foi para fluoreto de lantânio e o uso de acelerador, neste caso U_3O_8 ou Cr_2O_3 , reduziu em 50% o tempo de piroidrólise.

Ponikar e Liebman³⁵ estudaram a termodinâmica de reações baseadas na hidrólise de compostos de flúor na presença de aceleradores. Os autores verificaram que a reação de liberação de flúor do CaF_2 , na presença de WO_3 e H_2O , segue de acordo com a Equação (4), e possui energia livre de Gibbs e entalpia positivas sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP, 0 °C e 1 atm). Mas em temperaturas acima de 700 °C possui energia livre de Gibbs e entalpia negativas, portanto tornam-se termodinamicamente favoráveis.



Para verificar a influência do uso de acelerador na reação de piroidrólise, Dressler e colaboradores³⁶ investigaram o uso de pentóxido de vanádio (V_2O_5) para o preparo de amostras biológicas e geológicas para posterior determinação de fluoreto. O sistema de piroidrólise era composto por uma bomba de ar, um fluxômetro para controle da vazão de ar, um frasco contendo água e um dispositivo aquecedor para geração de vapor de água, um tubo reator de quartzo, uma barqueta também de quartzo, um condensador, e um queimador (bico de Bunsen). Neste estudo, foram utilizadas 100 mg de amostra misturada com acelerador, o tempo de reação de piroidrólise foi de 10 minutos, a temperatura de 1150 °C e a vazão do ar foi de 300 mL min⁻¹. Verificaram que o V_2O_5 não influencia na liberação de flúor para amostras orgânicas como carvão, tecido de ostra e vegetais. Foram obtidas recuperações quantitativas de F e por serem amostras facilmente oxidáveis, liberam o fluoreto sem o uso de catalisador. Amostras inorgânicas, cinzas de carvão, argila, calcário, material fossilizado e rochas fosfáticas necessitam do uso do acelerador para liberação do fluoreto.

O mesmo sistema de piroidrólise utilizado por Dressler e colaboradores³⁶ acima citado foi adaptado por Taflick³⁷ para o preparo de amostra de suplemento mineral utilizado na nutrição animal para posterior determinação de F, Br e I. Algumas modificações foram feitas no sistema, como o uso de um forno com aquecimento eletrotérmico e a utilização de dois frascos coletores. Flúor foi determinado por potenciometria com eletrodo íon seletivo e não foi necessário o uso

de solução absorvedora para este elemento, o vapor foi apenas condensado em um frasco coletor. Enquanto para Br e I, determinados por ICP-MS, a solução absorvedora utilizada foi uma mistura de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 50 mmol L^{-1} . Também, para estes elementos foram utilizados dois frascos coletores e após a etapa de decomposição as duas alíquotas foram misturadas e analisadas. Com o uso de V_2O_5 (amostra: V_2O_5 de 1:5) como acelerador, as recuperações para estes elementos foram quantitativas com apenas 10 minutos de reação.

Gao e colaboradores³⁸ desenvolveram um sistema de piroidrólise para preparo de amostras de carvão e determinação de F por ISE, visto que o método oficial da ASTM D 3701-96 para este tipo de amostras, baseado na combustão em frasco pressurizado com oxigênio, não é adequado devido ao alto teor de cinzas nas amostras. Para tal, cerca de 500 mg de carvão foram pesados sobre uma barqueta de quartzo e inserida no tubo reator de quartzo, aquecido a 1100 °C. Não houve a necessidade do uso de solução absorvedora, sendo os produtos formados na reação apenas coletados em um frasco, sob uma vazão de água de 3 mL min^{-1} , durante 30 minutos. Os autores destacaram, além do bom desempenho da técnica, sua simplicidade e rapidez.

A piroidrólise teve início dando ênfase para o preparo de amostras inorgânicas^{39,40}, mas atualmente é também utilizada para amostras orgânicas como, nanotubos de carbono (NTC)⁴¹, coque de petróleo²⁴, petróleo²⁴, carvão²⁵, entre outras.^{26,38,42} Foi aplicada, recentemente, para o preparo de amostras de combustíveis fósseis e posterior determinação de fluoreto por ISE e cloro por ICP OES e ICP-MS, utilizando cela dinâmica de reação (DRC-ICP-MS).^{24,43} O sistema de piroidrólise foi desenvolvido e os principais parâmetros que influenciam na reação de piroidrólise, como a forma de aquecimento, solução absorvedora (NH_4OH 50 mmol L^{-1}), temperatura (950 °C), gás carreador (300 mL min^{-1}) e vazão água (0,5 mL min^{-1}), foram investigados.

Os mesmos autores⁴¹ determinaram Br e I por ICP-MS após piroidrólise de nanotubos de carbono, visto que estes elementos são adicionados no processo de síntese desses nanotubos e podem vir a afetar as propriedades elétricas e mecânicas dos mesmos. Os parâmetros de piroidrólise que foram otimizados foram 12,5 min de piroidrólise, 750 mg de V_2O_5 foram misturados com 500 mg de amostra, aquecidos a 950 °C e NH_4OH 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora.

3.3.2 Fusão

A fusão tem sido usada para amostras de difícil decomposição, pois é um procedimento que em elevadas temperaturas leva a mudanças na estrutura da amostra. Estas mudanças são promovidas pelo uso de eletrólitos inorgânicos, ácidos ou básicos, chamados de fundentes, que são responsáveis pela dissolução do material e facilitando sua posterior solubilização em água ou ácidos diluídos. As temperaturas para a fusão podem ser de até 1200 °C, dependendo do eletrólito utilizado e do material a ser decomposto, sendo maior que as temperaturas alcançadas quando se utiliza decomposição com ácidos, favorecendo a reatividade e solubilidade dos componentes da amostra.⁴⁴

Os fundentes são utilizados em quantidades elevadas em relação à amostra (de 2 a 50 vezes) e são escolhidos de acordo com a matriz e as espécies de interesse. Os fundentes mais utilizados são o K_2CO_3 , KOH, NaOH, Na_2O_2 , $KHSO_4$, $K_2S_2O_7$, B_2O_3 , $CaCO_3$, NH_4Cl , NH_4F , KF, KHF_2 , $Na_2B_4O_7$ e $LiBO_2$.³³

A instrumentação utilizada neste método é relativamente simples e barata, sendo que os principais materiais requeridos são um forno do tipo mufla ou um bico de Bunsen e cadinhos de material apropriado, o que depende do fundente e do tipo de amostra.⁴⁵ Porém, é um método sujeito a problemas como retenção dos elementos na superfície dos cadinhos, contaminação pelo ambiente ou pelos reagentes utilizados e perdas por volatilização.²⁷

As soluções obtidas possuem alto teor salino, decorrente da solubilização da massa fundida, o que pode acarretar em interferências nas técnicas de determinação.⁴⁶ Ainda assim, o método oficial para decomposição de papelão hidráulico recomendado pela norma MTS 134.00 é a fusão.

Mesmo com as características da fusão, existem diversos estudos reportados na literatura que fazem o seu uso para a decomposição de amostras e determinação de metais⁴⁷ e halogênios^{12,48,49}. Assim, para a determinação de cloro e bromo em rochas, foi utilizada a fusão com peróxido de sódio. Neste método a amostra foi misturada com NaOH e Na_2O_2 , aquecida a 700 °C, solubilizada com água e analisada por IC. De acordo com os autores⁵⁰, o método levou a obtenção de resultados exatos para bromo e cloro. Para o preparo de amostras à base de silicatos e determinação de F e Cl, a fusão foi empregada como método comparação dos resultados obtidos por piroidrólise.⁵¹ Na fusão, a amostra foi misturada com

Na_2CO_3 e ZnO (3:1). Esta mistura foi submetida ao aquecimento e após foi efetuada a determinação de F e Cl por IC. Os ensaios feitos por fusão alcalina demonstraram recuperações de 84 e 83% para F e Cl, respectivamente, evidenciando assim a perda de 16 e 17% destes elementos por este método.

Assim como no trabalho de Wang e colaboradores⁵¹ no trabalho de Shimizu e colaboradores⁵² também foi evidenciada perdas dos halogênios durante a etapa de fusão.

3.3.3 Combustão iniciada por micro-ondas

Os métodos que utilizam reações de combustão são baseados na decomposição do material orgânico pela oxidação das substâncias presentes na amostra em altas temperaturas. Após a combustão, os constituintes da amostra podem se encontrar como compostos não voláteis presentes nas cinzas, que serão dissolvidos em solução adequada, ou como compostos gasosos ou voláteis, que serão absorvidos em uma solução conveniente.⁵³

A combustão iniciada por micro-ondas (MIC) permite a combinação de algumas vantagens de métodos de combustão clássica, como a decomposição em frasco de Schöniger e bomba de combustão, com o método de aquecimento com o micro-ondas em sistema fechado.⁵⁴

A MIC é baseada na queima da amostra visando à volatilização dos elementos. É feita através da pressurização dos frascos com oxigênio e a ignição ocorre através da incidência de radiação micro-ondas. A amostra, geralmente é prensada na forma de comprimido ou envolvida em filme de polietileno ou outro material, sendo colocada em um suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com solução de nitrato de amônio. O suporte contendo a amostra é colocado dentro do frasco de quartzo que contem a solução absorvedora. Este frasco é pressurizado com oxigênio e submetido à radiação micro-ondas. Após a combustão, os gases são absorvidos numa solução absorvedora apropriada e uma etapa de refluxo pode ser aplicada para assegurar a recuperação dos elementos.²⁷

Este método tem sido amplamente utilizado para o preparo de amostras diversas.^{22,55-59} Os parâmetros da MIC, que tem sido investigados são os seguintes: massa de amostra (50 a 500 mg, dependendo da composição da amostra), uso de

um auxiliar de combustão (celulose microcristalina), pressão máxima durante a combustão, tipo de solução absorvedora (água, HNO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_2O_2 , NH_4OH e hidróxido de tetrametilamonio - TMAH) e o uso de uma etapa adicional de refluxo (em torno de 5 min) a fim de proporcionar condições ótimas de preparo de amostras por este método.^{9,21,60-62}

As vantagens deste método são a rápida combustão da amostra, que ocorre em alguns segundos ou em poucos minutos após ser submetido à irradiação com micro-ondas, e permite a combustão de elevada massa de amostra, até 500 mg.¹³ Algumas desvantagens podem ser observadas, como riscos de explosão, o alto custo dos frascos e suportes de quartzo e a necessidade do uso de reagentes e pressurização dos frascos com O_2 .

O método de MIC foi proposto por Barin⁵⁵ para decomposição de fármacos e posterior determinação de metais e não-metais. Neste trabalho⁵⁵ a amostra foi encapsulada em papel e posicionada dentro do frasco reacional com o auxílio de um suporte de quartzo. Para promover a ignição foi utilizada uma solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} (50 μL). Além disso, foram utilizados 5 mL de HNO_3 concentrado como solução absorvedora dos produtos gerados pela combustão da amostra. Após, o frasco foi fechado e pressurizado com oxigênio e introduzido no forno de micro-ondas, neste caso um forno de micro-ondas doméstico.

A MIC também foi utilizada para a decomposição de amostras de carvão e determinação de Br, Cl, F e I por IC.⁹ A solução absorvedora utilizada neste trabalho foi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol L^{-1} e uma etapa de refluxo foi aplicada após a combustão. A exatidão do método foi avaliada com material de referência certificado (CRM) para Br, Cl e F, e para I através de ensaio de recuperação. A concordância dos resultados obtidos para Br, Cl, F e I com os indicados no CRM foi entre 96-103%. Br, Cl e I foram, também, determinados por ICP-MS e ICP OES e F por ISE.

Pereira e colaboradores⁶³ aplicaram a MIC para o preparo de amostra e determinação de cloro em resíduo de óleo cru, já que é necessário o controle da presença deste elemento (presente como impureza) nesse tipo de amostra. Como solução absorvedora foi utilizado $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol L^{-1} . A determinação foi efetuada por ICP-OES e cromatografia de íons com detector de condutividade.

A MIC foi utilizada em trabalho de Barbosa e colaboradores⁵⁶ para decomposição de soja e alguns produtos (proteína de soja texturizada, farinha de soja, proteína de soja texturizada natural, proteína de soja texturizada média natural)

para determinação de Br, Cl e I por ICP-MS. Neste método foi utilizado NH_4OH 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora e uma etapa de refluxo de 5 min foi aplicada após a combustão para melhorar exatidão. A exatidão do método foi boa e verificada através de CRM.

3.4 Determinação de halogênios

3.4.1 Métodos clássicos para determinação de halogênios

Os métodos clássicos para determinação de halogênios, especialmente a titrimetria, levam a resultados precisos e exatos, mas possuem alguns inconvenientes como, dificuldades na detecção do ponto final, podem ser morosos, pouco sensíveis e são limitados ao tipo de amostra. Porém, para aplicações onde o elemento está presente em concentrações mais elevadas, na ordem de 0,01 e 0,5% (m/v), estes métodos podem ser os mais adequados.

Para os halogênios, com exceção de flúor, a determinação pode ser feita através do método de Möhr, Volhard e Fajans. O método de Möhr é o mais utilizado e é indicado para a determinação de brometo ou cloreto e está fundamentado na reação do halogênio com a prata. Após reação estequiométrica com a prata, o excesso de prata reage com o cromato de potássio, formando um precipitado vermelho que é o indicador do ponto final da titulação. Este método é sujeito a erros devido ao pH da solução, que deve estar na faixa entre 6,5 e 9,0. Em soluções ácidas, ocorre à conversão do cromato a cromato e, em soluções alcalinas pode ocorrer a precipitação do hidróxido de prata. Assim, o método deve ser aplicado para soluções com pH controlado.^{64,65}

A método de Volhard consiste na adição de um excesso de solução de AgNO_3 à solução da amostra e a prata residual, que não reagiu com o analito, é titulada com uma solução de tiocianato. Como o haleto de prata correspondente possui solubilidade maior que o tiocianato de prata, é necessário remover, por filtração o precipitado de prata correspondente para impedir sua interação com tiocianato de prata. Uma solução de Fe(III) é utilizada como indicador, sendo o ponto final detectado pela coloração avermelhada resultante da formação do complexo de

tiocianato com Fe(III). Este método pode ser aplicado para determinação de cloreto, brometo e iodeto em solução ácida.^{64,65}

No método de Fajans é utilizado um indicador de adsorção que, no ponto de equivalência da reação entre AgNO_3 e o haleto, é adsorvido ao precipitado e promove uma alteração da cor. O indicador mais comum para a determinação de cloreto é a fluoresceína. Para determinação de brometo e iodeto é usado eosina, diclorotetraiodofluoresceína ou dimetiliodofluoresceína.⁶⁴

3.4.2 Potenciometria direta com eletrodo íon seletivo

Os eletrodos íons seletivos são sensores eletroquímicos que permitem a determinação potenciométrica da atividade de uma espécie iônica.^{65,66}

A quantificação de espécies químicas por potenciometria com ISE está baseada no desenvolvimento de um potencial elétrico através de uma membrana seletiva que se interpõe entre uma solução interna com concentração fixa do íon de interesse e a solução externa (solução da amostra) contendo o elemento de interesse.⁶⁷ Os ISE mais recentes, disponíveis comercialmente, são do tipo combinado, ou seja, já possuem um eletrodo de referência interno. Os eletrodos utilizados para determinação de haletos normalmente contém uma membrana sólida cristalina fixada na extremidade do eletrodo. O ISE para fluoreto é baseado em um cristal de LaF_3 dopado com Eu^{2+} , e para outros haletos (Cl^- , Br^- e I^-), a membrana consiste em uma pastilha prensada do respectivo haleto de prata (AgCl , AgBr e AgI). Alguns fatores têm influência sobre a resposta dos eletrodos, como temperatura, tipo de membrana, pH, força iônica e presença de outros íons. Dessa maneira, soluções tampão específicas para cada tipo de eletrodo devem ser adicionadas as amostras para ajustar as condições do meio.^{66,67}

3.4.3 Determinação de fluoreto por eletrodo íon-seletivo

O ISE para fluoreto tem sido reportado como o de maior aplicabilidade e o mais robusto, sendo dependente quase que exclusivamente do pH e da força iônica da solução.⁶⁸ Quando soluções muito básicas são analisadas, o eletrodo também

pode responder a HO^- , pois este íon possui a mesma carga e raio similar ao F^- , superestimando-se a concentração do flúor. Em pH baixo o F^- está protonado (HF), sendo assim o eletrodo não será sensível a esta espécie, pois ele responde a atividade do F^- livre, e um valor mais baixo de concentração será obtido.^{65,68} Para minimizar tais interferências é adicionado uma solução tampão para manter o pH entre 5,0 e 5,5 (tampão de ácido acético e acetato de sódio), além do uso de um agente complexante e de um sal inerte. O agente complexante atua na complexação de metais, como Al^{3+} e Fe^{3+} , que podem se ligar ao F^- . Desta forma o F fica livre e é detectado pelo eletrodo. O sal tem a finalidade de ajustar a força iônica das soluções.^{65,66,69}

O ISE foi utilizado na determinação de flúor em materiais inorgânicos, após a combustão da amostra em um forno de indução de alta frequência. Através da comparação dos resultados com o método de fusão alcalina, o método desenvolvido pelos autores mostrou-se mais rápido e eficiente, com recuperações de F acima de 96% para os materiais de referência da Eurostandart 681-1.⁷⁰

Em amostras decompostas em um sistema de piroidrólise, Rice e colaboradores⁷¹ utilizaram o ISE para determinar flúor e cloro em amostras geológicas. As recuperações para flúor foram próximas a 100%. No entanto, a determinação de cloro em carvão não pôde ser efetuada por ISE devido a interferências de espécies, como tiocinato e, provavelmente, outros materiais orgânicos ao qual o eletrodo também é sensível, obtendo assim um valor de concentração maior que o verdadeiro.

3.4.4 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A ICP-MS, por ser uma técnica multielementar, tem sido muito utilizada na determinação de diversos elementos, presentes em baixas concentrações e em uma variedade de matrizes.^{39,56,72-75} Essa técnica baseia-se no uso das altas temperaturas do plasma para a geração de íons positivamente carregados (M^+), os quais são separados em um separador de massa de acordo com sua razão massa-carga (m/z) e detectados por uma multiplicadora de elétrons. Esta técnica, além de ser multielementar, permite ainda a determinação isotópica dos elementos.^{76,77}

Os halogênios Cl, Br e I, possuem baixa taxa de ionização em um plasma de argônio, na ordem de 0,9, 4,5 e 34% respectivamente.⁷⁸ Já o F não pode ser determinado em quadrupolos tradicionais devido a interferências espectrais e baixa ionização em plasmas de argônio, sendo possível sua determinação somente em espectrômetros de alta resolução.⁷⁸

Nas determinações de Cl, Br e I por ICP-MS ocorrem diversas interferências, a maioria delas causada pelo gás do plasma, 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⁺, ¹H ¹⁸O, ¹H₂ ¹⁶O ¹H), ³⁵Cl (¹⁸O ¹⁶O ¹H), ³⁷Cl (¹H ³⁶Ar), ⁷⁹Br (⁴⁰Ar ³⁸Ar ¹H) e ⁸¹Br (⁴⁰Ar ⁴⁰Ar¹H).⁷⁸

Foi observado, também, que podem ocorrer alguns problemas de efeitos de memória quando são utilizadas soluções ácidas e um nebulizador pneumático para a introdução da amostra no ICP, possivelmente devido à formação de espécies voláteis desses elementos. Contudo, o uso de uma solução de hidróxido de amônio 50 mmol L⁻¹ já é suficiente para minimizar esta interferência.^{78,79}

Recentemente Muller e colaboradores⁷⁵ determinaram Br e I em 10 tipos de fármacos, após decomposição por MIC. De acordo com as farmacopéias, a determinação de halogênios é, geralmente, efetuada por cromatografia a líquido ou a gás. Entretanto, estas técnicas requerem o uso de padrões específicos para cada espécie, e estes não estão facilmente disponíveis. Assim, com o uso da ICP-MS, a determinação desses elementos nesse tipo de matriz, foi possível, com baixos limites de detecção.

O método de MIC foi utilizado para decomposição de nanotubos de carbono e posterior determinação de halogênios (Cl, Br e I) por ICP-MS e IC. Recuperações dos elementos acima de 95% foram obtidas.⁶²

3.4.5 Cromatografia de íons

A cromatografia de íons é um método físico-químico de separação de misturas de íons em solução. Um cromatógrafo de íons é formado por uma coluna de separação que contém a fase estacionária, uma supressora química e um detector, este normalmente por condutividade.⁸⁰

A separação está baseada em um processo de separação dos componentes iônicos da amostra entre duas fases, uma fase estacionária e uma fase móvel que deve ser compatível com o detector utilizado. O processo de separação é resultante de interações específicas entre as espécies presentes na amostra em ambas as fases. O mecanismo de interação com a fase estacionária é a troca iônica, onde a fase estacionária das colunas é constituída por um grupo funcional carregado, ligado a uma matriz polimérica, como a sílica. A fase móvel também possui espécies iônicas, ocorrendo, desta forma, uma competição entre a distribuição das espécies presentes na amostra com a fase móvel e a fase estacionária. Para cada íon, o processo de troca é caracterizado pelo equilíbrio de distribuição entre a fase móvel e a fase estacionária. Dessa forma, de acordo com a interação dos íons, os mesmos serão eluídos em diferentes tempos de retenção.^{81,82}

O modo de detecção por condutividade é o mais empregado para a determinação de íons inorgânicos, em virtude de a condutância elétrica ser uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução. O inconveniente quando se utiliza a detecção por condutância elétrica é a alta condutividade apresentada pelos íons presentes na fase móvel, ocorrendo à supressão (decréscimo) do sinal dos elementos de interesse. Esse problema é contornado com a utilização de um sistema de supressão do eluente, que reduz a linha base, aumentando o sinal proveniente dos elementos.

Alguns trabalhos relatam esta técnica para a separação e quantificação de halogênios, utilizando diferentes métodos de decomposição.^{7,8,83-85} A piroidrólise, em particular, vem sendo utilizada para o preparo de amostras como nanotubos de carbono⁴¹, amostras geológicas⁸⁵ e cimento⁸⁶, e posterior uso da IC para separação e determinação de halogênios. Um dos principais motivos é a compatibilidade das soluções absorvedoras com a fase móvel, por serem soluções diluídas e pelo pH dessas soluções ser geralmente neutro ou levemente alcalino,⁸⁷ o que é adequado para IC, que requer que as soluções estejam em pH entre 3 e 12.⁸⁰

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, reagentes, materiais e amostras utilizados neste trabalho. Estão descritos os procedimentos relacionados ao preparo e análise das amostras. Também é descrito o sistema de piroidrólise que foi desenvolvido e os parâmetros avaliados na sua otimização.

É apresentada, também, uma descrição detalhada do sistema de combustão iniciada por micro-ondas, que foi utilizado para comparação dos resultados com o sistema proposto.

4.1 Instrumentação

O preparo das amostras foi efetuado por piroidrólise em um sistema adaptado de Dressler e colaboradores.³⁶ O sistema consiste em um forno com aquecimento eletrotérmico (Sanchis Fornos Elétricos, modelo tubular, Brasil), com capacidade para três reatores e limite máximo de temperatura de até aproximadamente 1200 °C. Foi empregado um reator de quartzo (45 cm de comprimento, 1,62 cm de diâmetro interno, 1,88 cm de diâmetro externo), com uma abertura para entrada de água e outra para a barqueta. A barqueta servia de suporte para introdução da amostra no interior do tubo reator e foi adquirida comercialmente. Além disso, também foi utilizado um tubo auxiliar de aço inox (45 cm de comprimento, 1,62 cm de diâmetro interno, 1,88 cm de diâmetro externo), com abertura para introdução da barqueta. Um tubo de vidro em espiral (20 cm de comprimento) faz a ligação do reator com o condensador. As conexões entre as partes do sistema são de politetrafluoretileno. Um capilar de cerâmica (10 cm de comprimento, 0,20 cm de diâmetro externo e 0,05 cm de diâmetro interno), foi utilizado para auxiliar a introdução de água no reator. Para controle da vazão de água no reator, foi utilizada uma bomba peristáltica multicanal (Ismatec, modelo IPC8 ISM 931, Suíça) com controle de velocidade. Para controle da vazão de O₂ (99,6% de pureza, White Martins) foi utilizado um fluxômetro (Key Instruments, modelo 2A13, Estados Unidos) com escala na faixa entre 0,1 e 1 L min⁻¹.

Todos os materiais de vidro e de quartzo foram confeccionados no laboratório de hialotecnica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220, Brasil), com capacidade máxima de 220 g, foi utilizada para os procedimentos de pesagem.

Um moedor criogênico (SpexCertiPrep, modelo 6750, EUA) foi usado para moagem das amostras.

Um forno tipo mufla (Jung, modelo LF0912, Brasil), que pode ser operado em um limite máximo de temperatura de até 1200 °C, foi utilizado para calcinar as amostras para a determinação do teor de cinzas das amostras. A calcinação das amostras foi feita em cadinho de platina. Para o procedimento de fusão das amostras, de acordo com a norma MTS 134, foi utilizado o mesmo forno, com os mesmos cadinhos.

Para comparação dos resultados, as amostras foram decompostas por MIC em um forno de micro-ondas (Anton Paar, modelo Multiwave 3000, Áustria), equipado com 8 frascos de quartzo com capacidade para 80 mL. A temperatura e pressão máximas que podem ser atingidas são de 280 °C e 80 bar, respectivamente. Os suportes para combustão da amostra também são de quartzo e foram confeccionados no laboratório de hialotecnica. No procedimento adotado, as amostras previamente moídas foram comprimidas em uma prensa hidráulica de aço (Specac, Modelo Hydraulic Press, 15 ton, Inglaterra), cujo tamanho do comprimido formado é de 1 cm de diâmetro.

As determinações de bromo e iodo foram feitas usando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ELAN DRC II, PerkinElmer SCIEX, Canadá), equipado com um nebulizador concêntrico, câmara de nebulização ciclônica (tipo “baffled”) e uma tocha com tubo injetor de quartzo. Na Tabela 1 são apresentadas as condições de operação utilizadas para a determinação de Br e I por ICP-MS.

Para a determinação de cloreto foi utilizado um cromatógrafo de íons (Metrohm, modelo Professional IC 850, Suíça), equipado com detector de condutividade, supressão química e supressão de CO₂. A coluna de separação foi a Metrosep A supp 5 (250 x 4 mm d.i. e 5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm), que possui grupos de amônio quaternários suportados em poli(álcool vinílico), e uma pré-coluna, contendo o mesmo material de preenchimento da coluna de separação (modelo A Supp 4/5Guard, 5 x 4 mm d.i. e 5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm).

As determinações de fluoreto foram efetuadas potenciometricamente com um potenciômetro digital (Metrohm, modelo 781 pH/Ion Meter) equipado com um ISE de fluoreto (Metrohm, modelo 6.0502.150).

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

Parâmetro	
Potência do gerador de radio frequência (W)	1300
Vazão do gás principal (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,2
Vazão do gás nebulizador (L min ⁻¹)	1,02
Cones (amostragem, <i>skimmer</i>)	Pt
<i>Dwell time</i> (ms)	50
Varreduras (Swepps)	10
Leituras (Swepps per reading)	3
Replicatas	5
Isótopos monitorados	⁷⁹ Br, ¹²⁷ I

4.2 Reagentes e Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico. O preparo das soluções foi efetuado com água previamente destilada e deionizada em sistema de troca iônica, sendo posteriormente purificada em um sistema Milli-Q (Millipore, Estados Unidos) com resistividade final de 18,2 MΩ cm.

Para as determinações por IC e ICP-MS, soluções estoque foram preparadas em água a partir dos sais de NaF, NaCl, KBr e KI (Merck). As soluções de referência de F, Cl, Br e I foram preparadas a partir da solução estoque com concentrações na faixa de 10 a 1000 µg L⁻¹.

A fase móvel utilizada na determinação de halogênios por IC foi uma solução aquosa de carbonato/bicarbonato de sódio (Merck) operando com uma vazão de 0,7 mL min⁻¹. Ácido sulfúrico (Baker, Canadá) 50 mmol L⁻¹ foi utilizado para regeneração da supressora química.

Para o preparo da curva de calibração para determinação de Br e I por ICP-MS, para as soluções absorvedoras das decomposições por MIC e para as avaliações em que foram utilizadas soluções absorvedoras na piroidrólise, foram efetuadas diluições a partir de uma solução de NH₄OH 100 mmol L⁻¹ (Vetec,

Brasil). A curva de calibração foi preparada com a mesma concentração de NH_4OH em que se encontravam as soluções obtidas por piroidólise e MIC.

Na determinação de fluoreto foi usada uma solução tampão de ajuste da força iônica total (TAFIT). Para o preparo do TAFIT foram dissolvidos, em água, 58 g de cloreto de sódio (Merck), 4 g do ácido etilenodiaminotetraacético sal disódico (EDTA) e adicionados 57 mL de ácido acético (Merck). A mistura final foi diluída a 500 mL com água e o pH ajustado a 5,5 com uma solução de hidróxido de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck). O volume foi completado a 1000 mL com água. Soluções de calibração, na faixa de 0,2 a $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de F, foram preparadas em água.

No método de fusão, carbonato de sódio e potássio (NaKCO_3 , Merck) e nitrato de potássio (KNO_3) (Merck) foram utilizados como fundentes. Foram utilizadas 200 mg de amostra, 2 g de NaKCO_3 e 1 g de KNO_3 .

No método de decomposição por MIC foi utilizado oxigênio com pureza de 99,6% (White Martins, São Paulo, Brasil). Uma solução de nitrato de amônio P.A. (Merck) 6 mol L^{-1} foi utilizada como iniciador de combustão, a qual foi preparada a partir da dissolução do sal em água.

Celulose microcristalina, de grau farmacêutico (Dermapelle, Brasil), foi utilizada como auxiliar de combustão na MIC.²⁷

4.3 Amostras e materiais

Neste trabalho foram analisadas duas amostras comerciais de papelão hidráulico. A diferença entre as duas amostras foi a fibra utilizada, visto que a amostra 1 era composta por aramida e a amostra 2 por fibra de carbono. Esses materiais são comercializados em forma de folhas, com espessuras de 0,4 a 6,4 mm e 4 x 1500 mm de tamanho.

As amostras foram lavadas com acetona de acordo com a norma MTS 134.00, depois com água ultrapura, e secas com ar comprimido. As mesmas foram cortadas com o auxílio de uma tesoura, previamente descontaminada com água ultrapura e seca com ar comprimido. Após, as amostras foram moídas, em moinho criogênico utilizando uma etapa de pré-congelamento de 2 minutos, 2

ciclos de moagem por 3 minutos e uma etapa de congelamento entre os ciclos de moagem de 1 minuto. O tamanho de partícula resultante foi inferior a 150 μm .

Não foram encontrados materiais de referência certificados de papelão hidráulico, portanto para verificar a exatidão do método foi utilizado um CRM de matriz polimérica, polietileno de baixa densidade (ERM 680K, *European Reference Materials*), devido à presença de polímeros na matriz do papelão hidráulico proveniente das fibras e borracha nitrílica.

Os resultados também foram comparados com àqueles obtidos por ICP-MS após decomposição da amostra por MIC.

4.4 Preparo de amostra

4.4.1 Piroidrólise

4.4.1.1 Descrição detalhada

Conforme descrito no item 4.1, modificações em relação aos sistemas reportados na literatura foram feitas no sistema proposto. Isto é, foi desenvolvido um dispositivo para auxiliar na introdução da amostra no reator, o reator de quartzo foi modificado, integrando o sistema para a geração do vapor d'água, e o condensador do vapor é refrigerado com um sistema Peltier.

O reator consiste de um tubo de quartzo, sendo que uma das extremidades está conectada ao dispositivo para a introdução da amostra e na outra, o condensador. Para a introdução de vapor d'água no interior do reator, foi desenvolvido um dispositivo (câmara) para a geração de vapor d'água, enquanto que o gás de arraste dos vapores até o condensador é introduzido na extremidade (entrada) do reator. Detalhes do reator estão mostrados na Figura 1.

O dispositivo para introdução e retirada da barqueta do forno é de aço, o qual possui uma abertura onde a barqueta é introduzida/retirada do sistema. Esta abertura é fechada com outro tubo de aço, conforme indicado na Figura 1. O tubo de aço foi acoplado ao tubo de quartzo. A introdução e retirada da barqueta no interior do reator é feita com auxílio de uma haste de quartzo (55 cm). Este procedimento é feito manualmente, permitindo que a mesma seja deslocada da

posição inicial (no tubo de aço) para dentro da região aquecida do reator de quartzo.

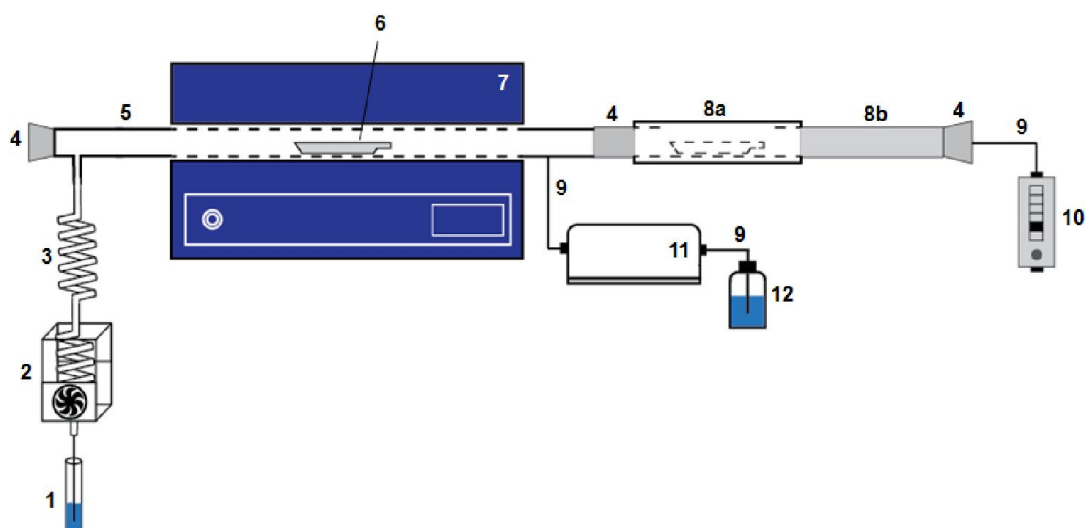


Figura 1. Sistema de piroidrólise desenvolvido para o preparo das amostras de papelão hidráulico e posterior determinação de halogênios. 1) frasco coletor, 2) condensador (tubo espiral de vidro, $l = 15$ cm, preenchido com gel refrigerado por efeito Peltier), 3) tubo espiral de vidro, 4) rolhas de silicone, 5) reator de quartzo ($l = 45$ cm, d.i. = 1,62 cm), 6) suporte para a amostra, barqueta, 7) forno de aquecimento eletrotérmico, 8a) tubo de aço móvel com abertura para introdução da barqueta, 8b) tubo auxiliar de aço, 9) conectores de PTFE, 10) fluxômetro, 11) bomba peristáltica, 12) frasco de polipropileno contendo água ultrapura.

Após a barqueta ser inserida no tubo de aço, o sistema foi fechado e a barqueta deslocada lentamente para próximo da entrada do forno, onde o reator de quartzo está aquecido. Nesta posição a barqueta permanece até a completa combustão da amostra, o que leva em torno de 1 minuto. Após, a barqueta é lentamente introduzida no interior do forno. A contagem do tempo de piroidrólise é iniciada no momento em que inicia a combustão da amostra. No final do tempo de piroidrólise pré-estabelecido, a barqueta era retirada lentamente do tubo e o frasco foi retirado do sistema e aferido a 15 mL com água. Quando é necessária uma etapa de limpeza, esta foi efetuada nas mesmas condições em que a etapa de preparo da amostra, porém somente com a barqueta vazia.

As amostras foram introduzidas no tubo reator com o auxílio da barqueta, constituída de alumina (Al_2O_3), de 8,15 cm de comprimento e 1,1 cm de largura, como pode ser observado na Figura 2.

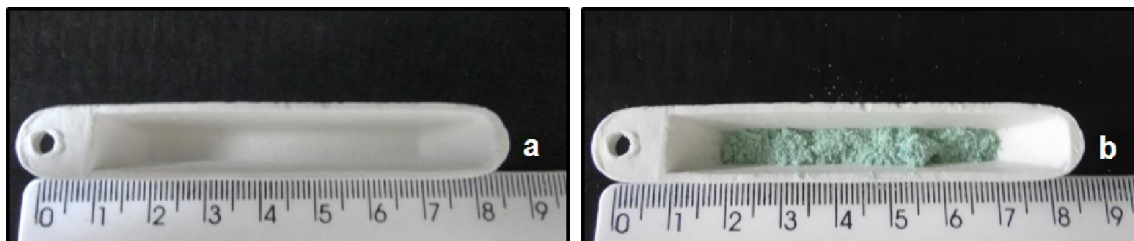


Figura 2. Fotos das barquetas de alumina utilizadas para introdução das amostras dentro do tubo reator. a) barqueta sem amostra, b) barqueta com amostra.

As amostras foram pesadas diretamente na barqueta de alumina com o auxílio de uma espátula de metal. A barqueta é introduzida no dispositivo (tubo de aço) com auxílio de uma pinça metálica, previamente descontaminada.

O sistema de condensação é composto por duas serpentinas de vidro. Uma delas serve para atenuação do calor e é resfriada com o auxílio de um ventilador. A outra é refrigerada por duas placas Peltier. As placas Peltier estão fixadas a um tubo retangular de alumínio com 17 cm de comprimento e 2,5 cm de largura, preenchido com gel, através do qual passa serpentina de vidro. O calor oriundo das placas é dissipado com a utilização de dois ventiladores, utilizados em processadores para computadores.

Um frasco de polipropileno (15 ou 50 mL) foi utilizado para recolher a solução condensada proveniente do sistema de piroidrólise. Para algumas avaliações efetuadas, este frasco continha a solução absorvedora.

Em todos os testes, o forno foi mantido aquecido a temperatura pré-estabelecida, sendo que a barqueta, contendo ou não a amostra, é introduzida gradativamente (lentamente, cuja velocidade de introdução é pré-estabelecida) para o seu interior. Após um tempo de reação de piroidrólise pré-estabelecido, a barqueta é retirada do interior do forno. A retirada da barqueta é feita lentamente para evitar “choque térmico” e conseqüente quebra.

Após a montagem do sistema, o qual envolveu principalmente o desenvolvimento do reator, do dispositivo para a introdução da amostra e do

condensador, foram avaliados a necessidade ou não do uso de uma solução absorvedora, a concentração da solução absorvedora, a temperatura no tubo reator, o tempo de reação, a massa de amostra, a vazão de água e a vazão de oxigênio. Para avaliação de cada parâmetro, as condições dos demais parâmetros foram fixadas de acordo com os dados da Tabela 3, os quais foram baseados nos trabalhos de Dressler³⁶ e Taflick³⁷.

As melhores condições foram escolhidas com base nos valores determinados para flúor (por ISE), cloro (por IC), bromo e iodo (por ICP-MS) após a piroidrólise, considerando a exatidão (concordância com o método de comparação utilizado) e precisão dos resultados.

Tabela 2. Condições iniciais para a otimização do sistema de piroidrólise.

Parâmetro	Avaliação*	
Temperatura do Reator (°C)	800-1200	(1000)
Tempo de piroidrólise (min)	5-25	(7)
Vazão de H ₂ O (mL min ⁻¹)	0,5-1,5	(1)
Vazão de O ₂ (L min ⁻¹)	0,1-0,4	(0,2)
Massa de amostra (mg)	100-700	(100)

*Valores entre parênteses são as condições iniciais que foram fixadas para a avaliação dos outros parâmetros.

4.4.1.2 Otimização do sistema

4.4.1.2.1 Avaliação da solução absorvedora

Para avaliar a absorção dos halogênios da amostra de papelão hidráulico liberados na reação de piroidrólise, água e soluções de NH₄OH de 25 a 100 mmol L⁻¹ foram testadas como solução absorvedora. Para isto, foram adicionados 5 mL da respectiva solução em um frasco de polipropileno de 15 mL. Além disso, também foram efetuadas avaliações sem o uso de solução absorvedora, em que apenas a água condensada do sistema foi coletada em um frasco de 15 mL. Os testes foram feitos mantendo a vazão da água em 1 mL min⁻¹, vazão de O₂ em 0,2 L min⁻¹, temperatura de 1000 °C, massa de amostra de 100 mg e tempo de

reação de 7 min. Para a determinação de Br por ICP-MS na amostra 1, as soluções foram diluídas 10 vezes e 2 vezes para a determinação de I. Para determinação de Cl por IC, as soluções foram diluídas 5 vezes. Para F não foram necessárias diluições.

4.4.1.2.2 Avaliação da vazão de água

Foram avaliadas as vazões de água de 0,5 a 1,5 mL min⁻¹ para verificar a influência da quantidade de vapor d'água necessária para reação de piroidrólise, e consequente recuperação dos elementos. Para esta avaliação não foi utilizada solução absorvedora e a água proveniente do sistema (bomba peristáltica) foi apenas condensada e recolhida no frasco coletor. A vazão da água foi controlada através de uma bomba peristáltica e foi medida com base na água condensada no frasco coletor. As demais variáveis utilizadas foram 7 min de reação, 0,2 L min⁻¹ de O₂, temperatura de 1000 °C e 100 mg de amostra. Foram utilizadas as mesmas diluições da avaliação anterior.

4.4.1.2.3 Avaliação do tempo de piroidrólise

O tempo de aquecimento (entre 5 e 25 min) foi avaliado a partir do momento em que foi iniciada a combustão da amostra. Durante a combustão, a barqueta foi sendo gradativamente introduzida dentro do tubo reator, ao longo de um tempo pré-estabelecido. Com o final do tempo estipulado para a piroidrólise, o frasco de polipropileno contendo o condensado foi retirado do sistema e o volume foi aferido com água. Para um tempo de piroidrólise de 5 e 7 min, a solução foi avolumada a 15 mL. Para o tempo de reação de 15 a 25 min, a solução foi avolumada a 25 mL. Nesta avaliação, as variáveis utilizadas foram vazão da água de 1 mL min⁻¹, vazão do O₂ de 0,2 L min⁻¹, 100 mg de amostra e sem o uso de solução absorvedora. A determinação dos halogênios foi feita nestas soluções. Para a determinação de Br por ICP-MS na amostra 1, para 5 e 7 min de piroidrólise, as soluções foram diluídas 10 vezes, para 15, 20 e 25 min as soluções foram diluídas 5 vezes. Para I as amostras foram diluídas 2 vezes, para 5 e 7 min, e para 15 a 25 min não foram necessárias diluições. Para a

determinação de Cl por IC as soluções foram diluídas 5 vezes. Para F não foram necessárias diluições.

4.4.1.2.4 Avaliação da vazão do gás

Para avaliar a influência da vazão do gás na reação de piroidrólise e arraste dos analitos, foram testadas vazões de oxigênio compreendidas entre 0,1 a 0,4 L min⁻¹. Devido ao teor de material orgânico presente nas amostras, oxigênio foi escolhido como gás de arraste e também para combustão da amostra. Visto que sem o uso do oxigênio acontece apenas uma pirólise da amostra, dificultando assim a liberação quantitativa dos elementos, além de ocorrer a formação de fuligem. Nesta avaliação a vazão da água foi mantida em 1 mL min⁻¹, tempo de piroidrólise de 7 min, temperatura de 1000 °C, 100 mg de amostra e sem o uso de solução absorvedora. Para a determinação de Br por ICP-MS na amostra 1 as soluções foram diluídas 10 vezes e para I as amostras foram diluídas 2 vezes. Para determinação de Cl por IC as soluções foram diluídas 5 vezes. Para F não foram necessárias diluições.

4.4.1.2.5 Avaliação da temperatura do forno de piroidrólise

A temperatura de reação de piroidrólise foi avaliada entre 800 a 1200 °C. Esta avaliação foi feita empregando as melhores condições obtidas nos testes anteriores (vazão de água de 1 mL min⁻¹, 7 min de piroidrólise, vazão de oxigênio de 0,2 L min⁻¹, 100 mg de amostra e sem a utilização de solução absorvedora). A temperatura mostrada pelo forno foi comparada com a temperatura do interior do forno utilizando um termopar do tipo K. Este foi introduzido no interior do forno no local em que a barqueta era alojada. Com isso pode-se verificar que não houve diferença entre a temperatura do interior do tubo reator e a temperatura medida pelo próprio sistema do forno. As mesmas diluições da avaliação anterior foram usadas.

4.4.1.2.6 Avaliação da massa de amostra

Para avaliar a massa de amostra utilizada no preparo de papelão hidráulico, variou-se a massa de 100 até 700 mg, visto que esse foi o volume máximo que pode ser colocado na barqueta utilizada. Massas de amostra de 50 mg não foram testadas pelo fato da concentração de alguns elementos nas soluções estarem abaixo do limite de detecção (LOD) das técnicas utilizadas. Foram aplicadas as condições otimizadas nos testes anteriores que foram, vazão da água de 1 mL min⁻¹, 7 min de piroidrólise, vazão de O₂ de 0,2 L min⁻¹ e sem a utilização de solução absorvedora. A determinação dos halogênios foi feita nestas soluções. Para a determinação de Br por ICP-MS na amostra 1 para as massas de 200, 300, 400, 500, 600 e 700 mg, as soluções foram diluídas 15, 30, 40, 50, 60 e 70 vezes, respectivamente. Para a determinação de I por ICP-MS na amostra 1 e massas de amostras de 200, 300, 400, 500, 600 e 700 mg, as soluções foram diluídas 2, 3, 4, 5, 6 e 7 vezes, respectivamente. Para a determinação de Cl por IC as soluções foram diluídas 15 vezes. As soluções referentes à massa de 100 e 200 mg foram diluídas 5 e 10 vezes, respectivamente.

4.4.2 Preparo da amostra de papelão hidráulico por combustão iniciada por micro-ondas

Este método de preparo de amostras foi adaptado de Pereira e colaboradores⁶², sendo utilizado para comparação com os resultados obtidos pelo procedimento proposto no presente trabalho. Portanto, para volatilização dos halogênios por MIC, os frascos e os suportes foram previamente descontaminados com HNO₃ concentrado e com água. Um disco de papel filtro, previamente descontaminado em banho no ultrassom com etanol, foi colocado sobre o suporte de quartzo e umedecido com 50 µL de uma solução de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹, utilizada como iniciadora de combustão. Aos frascos foram adicionados 6 mL de NH₄OH 100 mmol L⁻¹, como solução absorvedora.^{41,62} O comprimido das amostras foi posicionado sob papel filtro umedecido com o iniciador de combustão.

Pesou-se, com exatidão, uma massa aproximada de 300 mg de celulose microcristalina de grau farmacêutico e 100 mg de amostra moída (Figura 3a), as quais foram misturadas (Figura 3b) e submetidas à prensagem por 1 min sob pressão de 3 toneladas, adquirindo a forma de um comprimido de aproximadamente 1 cm de diâmetro (Figura 3c)^{27,88}. Os brancos foram efetuados com 300 mg de celulose microcristalina, sem adição da amostra.

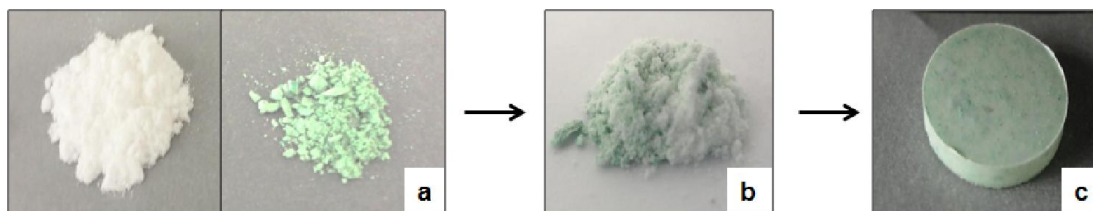


Figura 3. Preparo do comprimido da amostra A de papelão hidráulico e celulose microcristalina, (a) celulose microcristalina e papelão hidráulico moído, (b) celulose e papelão misturados, (c) comprimido de papelão hidráulico e celulose para decomposição por MIC.

Os frascos foram fechados e fixados no rotor. Após, os frascos contendo a amostra e a solução absorvedora foram pressurizados com, aproximadamente, 20 bar de O₂. O programa de aquecimento utilizado pelo forno de micro-ondas foi de 1400 W, durante 5 minutos, seguido de 20 minutos de resfriamento. Após a combustão, as soluções obtidas foram transferidos para frascos de polipropileno e avolumadas a 30 mL com água ultrapura.⁶² Para a determinação de Br por ICP-MS na amostra 1 as soluções foram diluídas 5 vezes e para a determinação de Cl por IC as soluções foram diluídas 10 vezes. Para F e I não foram necessárias diluições.

4.4.3 Fusão

O preparo de amostra de papelão hidráulico por fusão foi efetuado de acordo com a norma MTS 134.00. Para tal, foram pesados, com exatidão, uma massa aproximada de 200 mg da amostra 1, previamente moída, e transferida para um cadinho de platina. Em seguida, a amostra foi aquecida a 500 °C com

uma rampa de aquecimento de 5 °C por min durante 30 min, esta etapa foi efetuada para eliminação da matéria orgânica. Após, os cadinhos foram retirados da mufla e colocados em um dessecador para arrefecimento. Quando os cadinhos atingiram a temperatura ambiente, os fundentes foram adicionados, sendo 2 g NaKCO₃ e 1 g de KNO₃. Os cadinhos contendo essa mistura foram novamente introduzidos na mufla, sendo efetuadas duas rampas de temperaturas, uma a 500 °C com rampa de 5 °C por min durante 30 min e outra até 850 °C com rampa de 5 °C por min durante 10 min. Este procedimento foi efetuado em triplicata. O branco foi feito seguindo o mesmo procedimento experimental, usando somente 2 g NaKCO₃ e 1 g de KNO₃. O fundido foi solubilizado com água e transferido para um balão volumétrico e o volume aferido a 100 mL. A determinação de F e Cl foi efetuada por eletrodo íon seletivo. Br e I não foram determinados devido a interferências, como alto teor salino.

4.4.4 Resumo

Na Figura 4 estão apresentados, de forma resumida, os métodos, com as devidas etapas, utilizados neste trabalho.

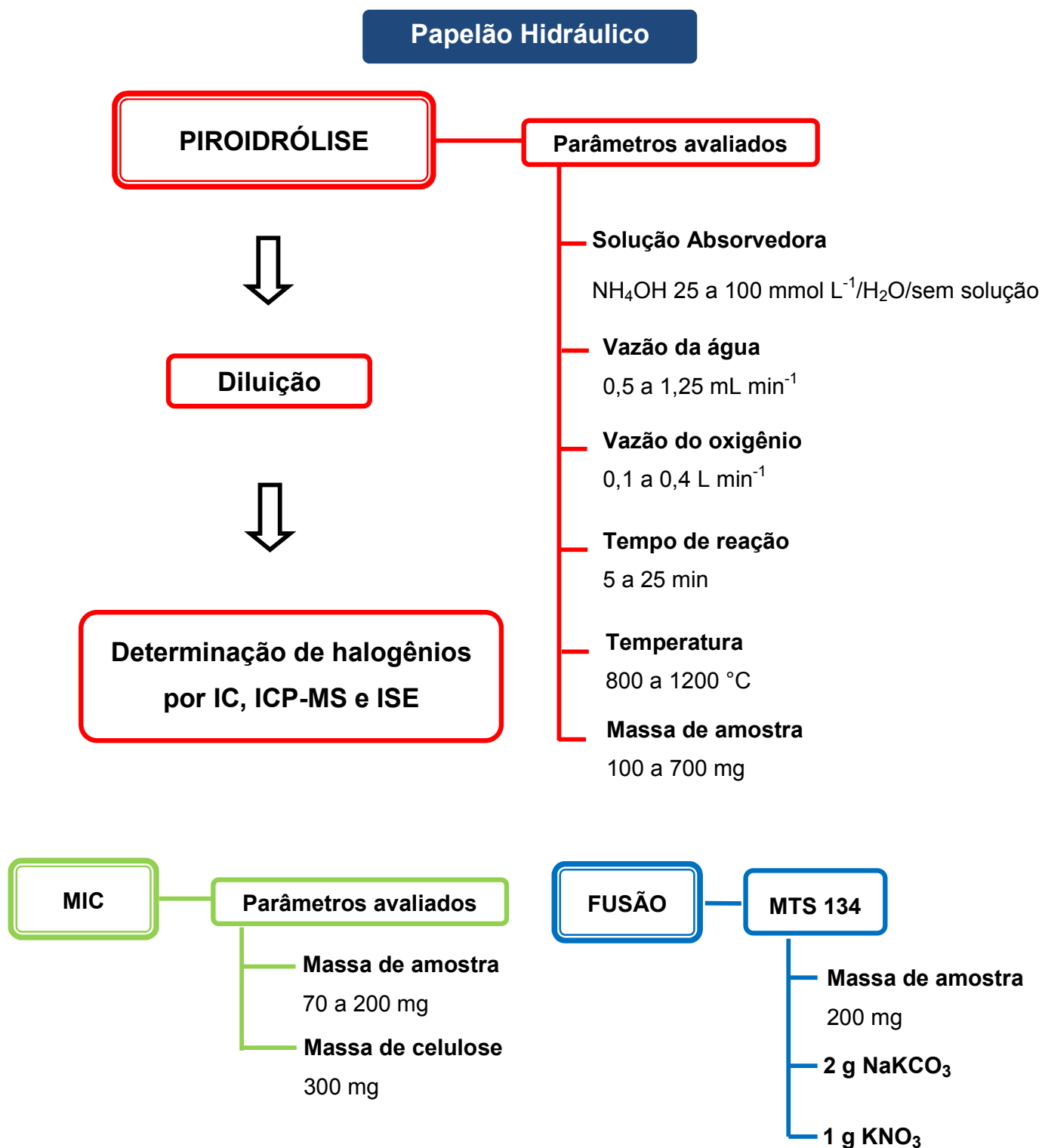


Figura 4. Preparo das amostras de papelão hidráulico para posterior determinação de halogênios.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados das otimizações do sistema de piroidrólise proposto para preparo de amostras de papelão hidráulico, bem como os resultados obtidos para a determinação dos halogênios. Após, são apresentados os resultados dos métodos de fusão e combustão iniciada por micro-ondas, que foram empregados para comparação de resultados com aqueles obtidos por piroidrólise. As condições foram escolhidas tomando como referência as concentrações de halogênios obtidas após preparo da amostra por MIC, bem como sua precisão.

5.1 Combustão Iniciada por micro-ondas

A descrição completa deste método se encontra no Anexo 1.

5.2 Otimização do sistema de piroidrólise

De acordo com trabalhos anteriores,^{36,41,86,89} vazão de água, vazão de gás carreador, tempo de reação (ou piroidrólise), temperatura de reação e massa de amostra são os parâmetros que influenciam diretamente na eficiência de uma reação de piroidrólise. Os parâmetros mencionados foram avaliados de forma univariada. Estes parâmetros foram avaliados com a finalidade de garantir a completa liberação dos elementos das amostras. Além disso, deve-se primar pela economia de materiais e reagentes, bem como pela rapidez do procedimento, observando as condições mais propícias de acordo com os princípios da química verde. O sistema de piroidrólise está mostrado no item 4.3.1.

Foi desenvolvido um reator que permite a introdução da amostra no tubo de forma que o aquecimento e combustão da matéria orgânica ocorram de forma lenta. Esse procedimento permitiu a introdução e retirada da amostra sem que seja necessário o resfriamento do forno entre as replicatas da amostra, implicando em um ganho de tempo significativo quando comparado aos sistemas anteriores.

Em alguns estudos^{90,91} é relatada a dificuldade de introduzir vapor d'água no reator. Isso é mais crítico quando o vapor d'água é gerado na parte externa do forno (ou fora da zona de aquecimento do reator), pois pode ocorrer a condensação do vapor e consequente formação de gotas de água. Essas gotas de água, se em contato com a amostra, podem levar a projeção da mesma e consequente perda. Para contornar esse problema, foi projetado um reator contendo uma câmara lateral, a qual é conectada ao tubo reator pela lateral e adaptado de trabalhos anteriores.^{7,45} Para a introdução da água nessa câmara foi utilizado um capilar de cerâmica cuja extremidade onde sai a água está posicionado no interior da câmara aquecida, possibilitando uma eficiente formação de vapor. Na Figura 5, está representada a câmara de introdução de água no sistema.

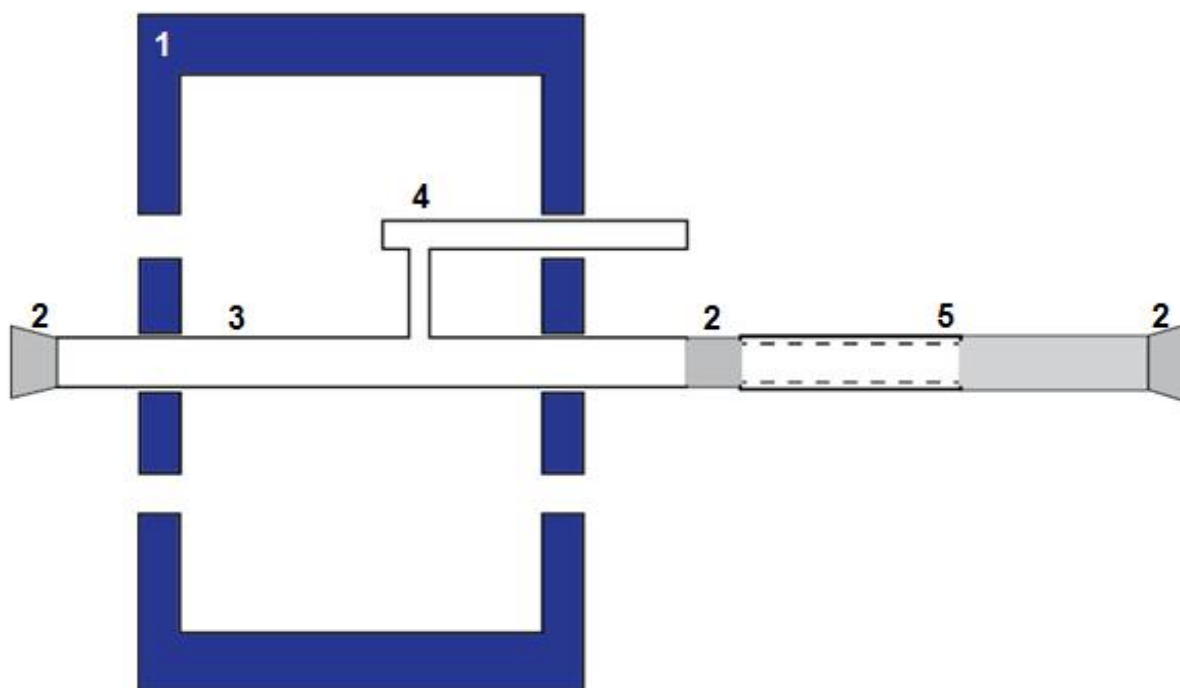


Figura 5. Vista superior do sistema de pioidrólise utilizado para o preparo das amostras de papelão hidráulico e determinação de halogênios. 1) forno de aquecimento, 2) rolhas de silicone, 3) reator de quartzo com câmara lateral para entrada de água, 4) câmara para introdução de vapor d'água, 5) tubo auxiliar de aço inox com abertura para introdução da barqueta.

A modificação do sistema proporcionou uma melhora na formação do vapor d'água no tubo reator, além de possivelmente melhorar a eficiência da reação de pioidrólise, em relação aos sistemas descritos por Antes^{25,91}, Dressler^{36,92} e Taflick^{37,90}.

5.2.1 Avaliação da solução absorvedora

A avaliação da solução absorvedora foi feita mantendo-se constante a massa de amostra em 100 mg, quantidade que foi suficiente para a quantificação de todos os halogênios, 7 minutos de reação, 200 mL min⁻¹ para a vazão do O₂, 1 mL min⁻¹ para a vazão da água e 1000 °C para a temperatura do forno. Estas condições são

semelhantes às de outros trabalhos reportados na literatura^{25,26}, que usaram sistemas de piroidrólise semelhante. Optou-se por avaliar o sistema para piroidrólise sem uso de solução absorvedora e com o uso de água e de soluções de NH_4OH em diferentes concentrações. Também se optou por utilizar soluções de NH_4OH em virtude deste causar menos interferências nas técnicas de determinação dos halogênios, principalmente em ICP-MS.³⁶ Na Figura 6 estão representadas as recuperações obtidas para cada halogênio, em cada condição utilizada.

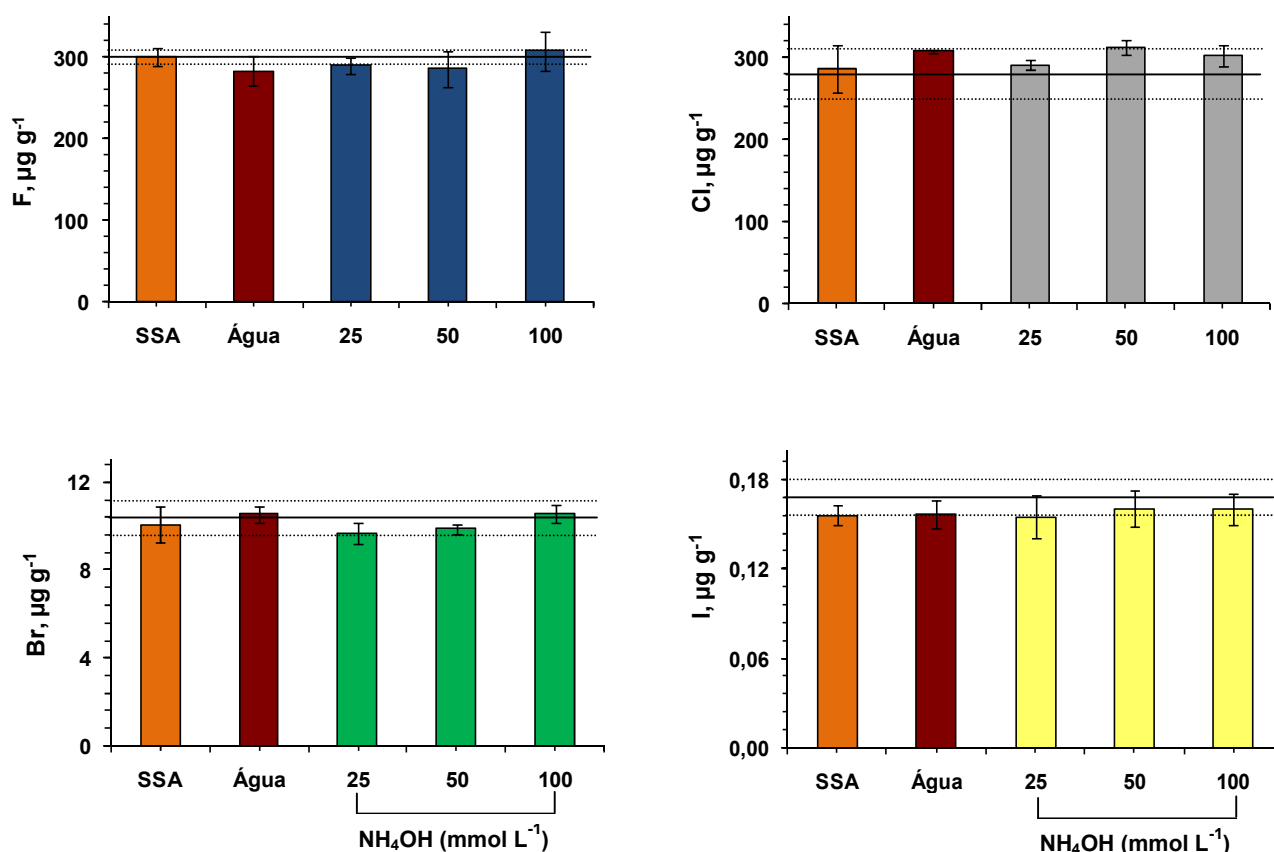


Figura 6. Efeito das soluções absorvedoras na recuperação dos halogênios. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtidos por MIC. SSA: sem solução absorvedora.

Os resultados obtidos para cada elemento foram avaliados separadamente adotando-se como condição mais adequada a que seja comum aos quatro halogênios. Conforme pode ser observado na Figura 6, há uma pequena variação nos valores obtidos nas diferentes condições testadas. Entretanto, nota-se que a diferença entre eles não é significativa (ANOVA, intervalo de confiança superior a 95%). Da mesma forma, os resultados obtidos são semelhantes (Teste *t*, intervalo de confiança superior a 95%), com os obtidos quando a amostra é submetida à MIC. Sendo assim, optou-se por não utilizar solução absorvedora para os estudos subsequentes. Isso a redução do consumo de reagentes, além de ser a condição mais simples. Entretanto, cabe destacar que em nenhum dos trabalhos reportados na literatura é mencionado que é possível fazer a piroidrólise sem o emprego de solução absorvedora para a determinação desses elementos, exceto para flúor.^{36-38,41} Neste caso, somente a condensação do vapor é necessária.

De acordo com trabalhos já reportados diferentes soluções podem ser utilizadas para retenção dos analitos (F, Cl, Br e I) em solução, tais como NaOH⁹³, Na₂CO₃^{19,86}, Na₂CO₃/NaHCO₃³⁷ e NH₄OH^{26,41}. Pelo fato dos halogênios volatilizados formarem ácidos na fase vapor, normalmente, é necessário o emprego de soluções alcalinas, que devido a neutralização, facilita a retenção destes elementos na forma dos seus respectivos sais.^{10,71,85,94}

Uma possível explicação para os resultados satisfatórios obtidos no presente trabalho sem uso de solução absorvedora é o fato do sistema de resfriamento utilizado ser mais eficiente em relação a outros trabalhos.^{24,25,43} No intuito de comprovar a hipótese de que a temperatura do sistema de refrigeração do condensador pode influenciar, foram efetuados dois testes; um mantendo o condensador a 1 °C e o outro mantendo o condensador a 30 °C. As demais condições dos sistemas foram mantidas fixas e esta avaliação foi efetuada sem o uso de solução absorvedora. O resultado dessa avaliação está representado na Tabela 3.

Tabela 3. Avaliação da temperatura do condensador na recuperação de F, Cl, Br e I. Os valores são a média e os respectivos desvios padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, para $n = 3$.

Elemento	30 °C	1 °C
Flúor	182 ± 48	285 ± 6
Cloro	160 ± 28	293 ± 5
Bromo	4,71 ± 1,52	10,7 ± 0,7
Iodo	0,11 ± 0,04	0,15 ± 0,01

Como pode ser observado na Tabela 3, a temperatura do condensador influencia significativamente na recuperação dos elementos. Dessa forma, um controle mais preciso da temperatura do sistema de condensação e o uso de temperaturas próximo a 0 °C é recomendado.

Outro teste foi feito, empregando-se as mesmas condições, em um sistema de piroidrólise com condensador refrigerado com um banho de gelo e água. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Avaliação do condensador refrigerado com banho de gelo e com gel (efeito Peltier) na recuperação de F, Cl, Br e I. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno a 1000 °C e sem o uso de solução absorvedora. Os valores são a média e os respectivos desvios padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, para $n = 3$.

Elemento	Condensador com gelo*	Condensador com gel (1 °C)*
Flúor	244 ± 36	278 ± 29
Cloro	301 ± 24	293 ± 5
Bromo	8,9 ± 1,2	10 ± 0,7
Iodo	0,11 ± 0,01	0,14 ± 0,01

*Temperatura de saída da solução condensada foi de 21 °C para o condensador com gelo e de 17 °C para o condensador com gel.

De acordo com os valores da Tabela 4, os resultados obtidos com o condensador de gelo e o condensador de gel (refrigerado com efeito Peltier), para

todos os halogênios, não possuem diferença significativa (Teste *t*, intervalo de confiança superior a 95%), exceto para I. Portanto, conclui-se que não é necessário o uso de solução absorvedora, em ambas as formas de condensação, sobretudo para flúor, cloro e bromo. Para I observou-se diferença significativa, sendo necessária a utilização de um sistema que possibilite o uso de menor temperatura do condensador.

Os resultados obtidos por piroidrólise sob a condição escolhida (sem solução absorvedora) e MIC (método de referência) são semelhantes (Teste *t*, intervalo de confiança superior a 95%).

5.2.2 Avaliação da vazão da água

A quantidade de água que é introduzida no sistema tem influência na reação de hidrólise dos halogênios. Em trabalhos reportados na literatura sobre piroidrólise, alguns não informam qual vazão da água que é utilizada. Contudo, dentre os trabalhos que informam, a vazão normalmente está na faixa entre 0,5 a 2,5 mL min⁻¹.^{25,41,93} Neste trabalho, as vazões de água testadas foram de 0,5 a 1,25 mL min⁻¹, sendo que esta era controlada por uma bomba peristáltica. Na Figura 7 pode ser observado o efeito da vazão de água introduzida no sistema.

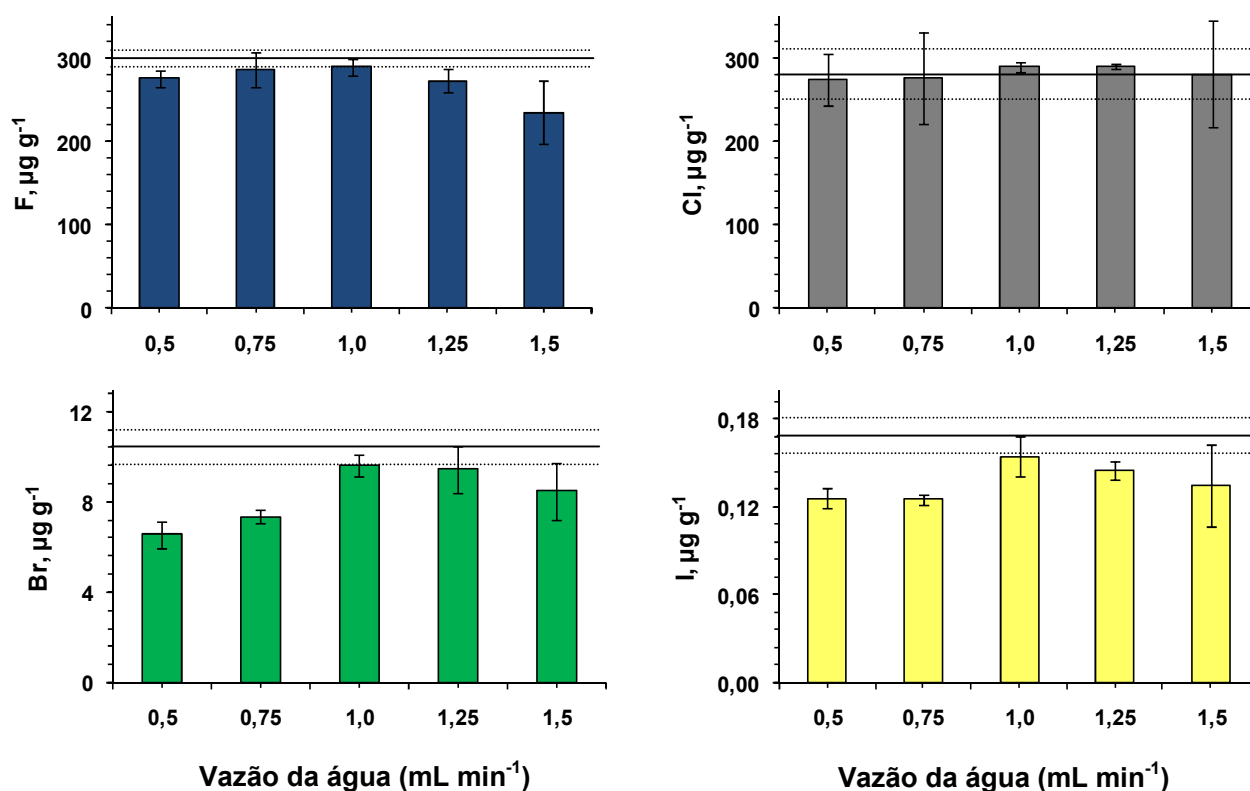


Figura 7. Efeito da vazão da água na recuperação dos halogênios. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C, sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC.

Os resultados obtidos para cada elemento foram avaliados separadamente, adotando-se como condição mais adequada a que seja comum aos quatro halogênios. Como pode ser observada na Figura 7, uma melhor recuperação de F é verificada a partir de 0,75 mL min⁻¹, mas para os demais elementos esta condição é observada a partir de 1,0 mL min⁻¹. Contudo em vazões maiores é observado um decréscimo na recuperação de F, Br e I. Para Cl em 1,5 mL min⁻¹, é observada uma piora da precisão dos resultados. Isto pode ser explicado pelo fato de que quanto mais água é introduzida no sistema a reação de piroidrólise é favorecida. Porém, quando demasiada água é introduzida poderá acarretar um resfriamento do reator, tornando as reações e/ou volatilização dos elementos presentes na amostra menos favoráveis. Cloro possui um comportamento diferente por ser o elemento menos

volátil e dentre estes ácidos um dos mais solúveis, por isso permanece retido na solução e não ocorrem tantas perdas.⁹⁵ Portanto, como condição de compromisso, optou-se por utilizar vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, pois é a condição que leva a boa recuperação e precisão para todos os elementos.

Na comparação entre os resultados obtidos por piroidrólise (utilizando vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$) e MIC, através do teste t-Student com intervalo de confiança de 95%, foi verificado que os valores não diferem estatisticamente entre si, para todos os elementos.

5.2.3 Avaliação da vazão do oxigênio

O oxigênio, além de servir de gás de arraste, também tem a função de auxiliar na combustão da fração orgânica da amostra, facilitando a volatilização dos halogênios. Visto que, se a combustão da amostra não for completa pode ocorrer a formação de fuligem, que podem sujar o sistema, além de efeitos de memória entre as replicatas. A vazão do oxigênio também deve ser suficiente para conduzir o vapor d'água até o frasco coletor da solução. Além disso, vazões muito elevadas podem resfriar o reator e assim prejudicar a liberação dos halogênios. Na Figura 8 está mostrado o efeito da vazão do oxigênio.

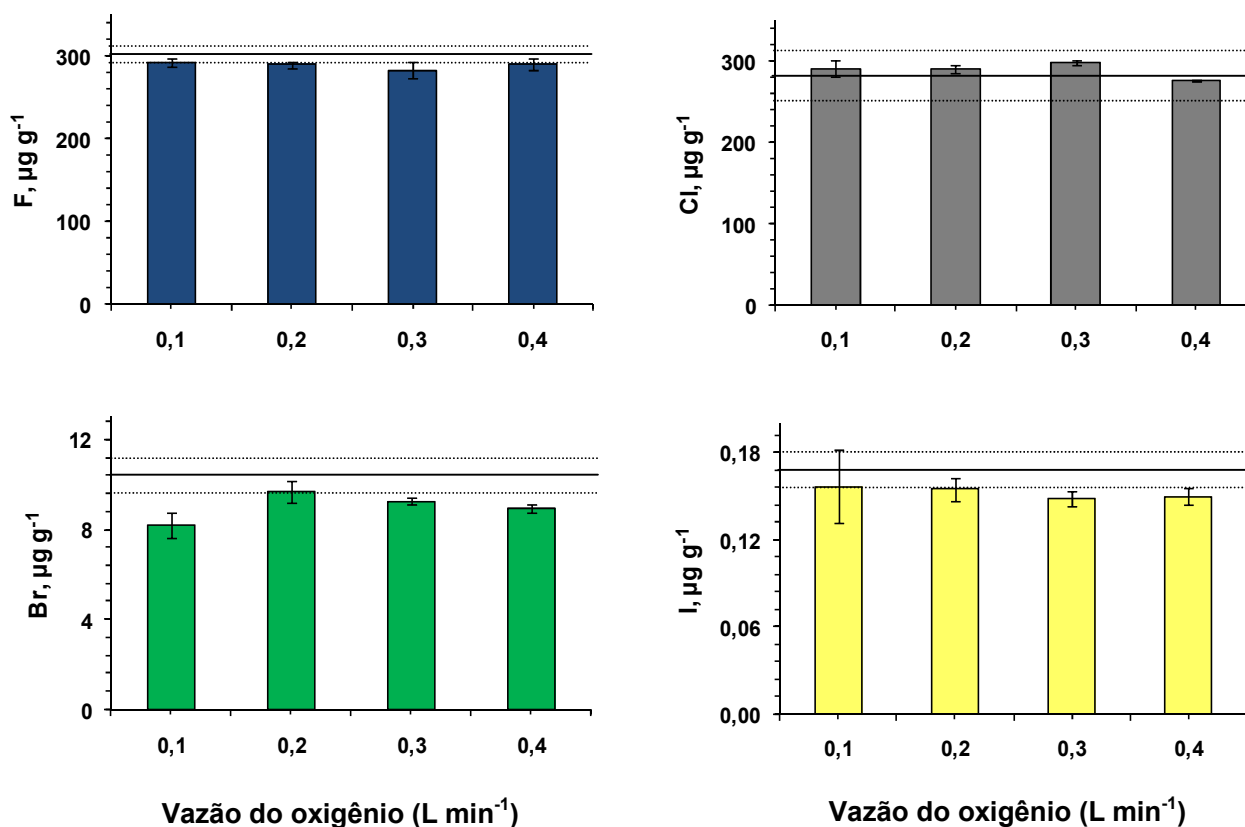


Figura 8. Efeito da vazão do oxigênio frente à recuperação dos halogênios no sistema de piroidrólise desenvolvido. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C, vazão da água de 1 mL min^{-1} e sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC.

Como pode ser observado na Figura 8, para F não há diferença significativa entre nenhuma das vazões avaliadas. Para Cl uma melhor recuperação foi obtida em 0,3 L min^{-1} , mas em 0,4 L min^{-1} é observado um decréscimo nesta recuperação. Para Br, melhores valores foram obtidos em 0,2 L min^{-1} , ocorrendo perdas a vazões superiores. Para I, embora a maior média tenha sido obtida em 0,1 L min^{-1} , tal vazão levou a um desvio padrão maior em relação às demais médias. Apesar disso, não há diferença significativa entre as vazões testadas.

Para empregar a mesma condição para todos os halogênios, a vazão selecionada foi de 0,2 L min^{-1} de O_2 .

Os valores obtidos para piroidrólise não diferem significativamente (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de 95%) com os valores obtidos com aqueles empregando MIC para todos os halogênios.

5.2.4 Avaliação do tempo de piroidrólise

O tempo de reação deve ser suficiente para que todos os elementos sejam liberados da amostra, garantir que estes fiquem retidos na solução no frasco coletor e também evitar efeito de memória no sistema.^{10,85,92,96} Portanto, a avaliação foi efetuada de 5 a 25 min. A contagem do tempo foi iniciada quando começou a combustão da amostra. De acordo com as otimizações anteriores, não foi utilizada solução absorvedora, a vazão da água e do O₂ foi de 1,0 mL min⁻¹ e 0,2 L min⁻¹, respectivamente. A temperatura do forno foi fixada em 1000 °C. Na Figura 9 estão apresentados os resultados.

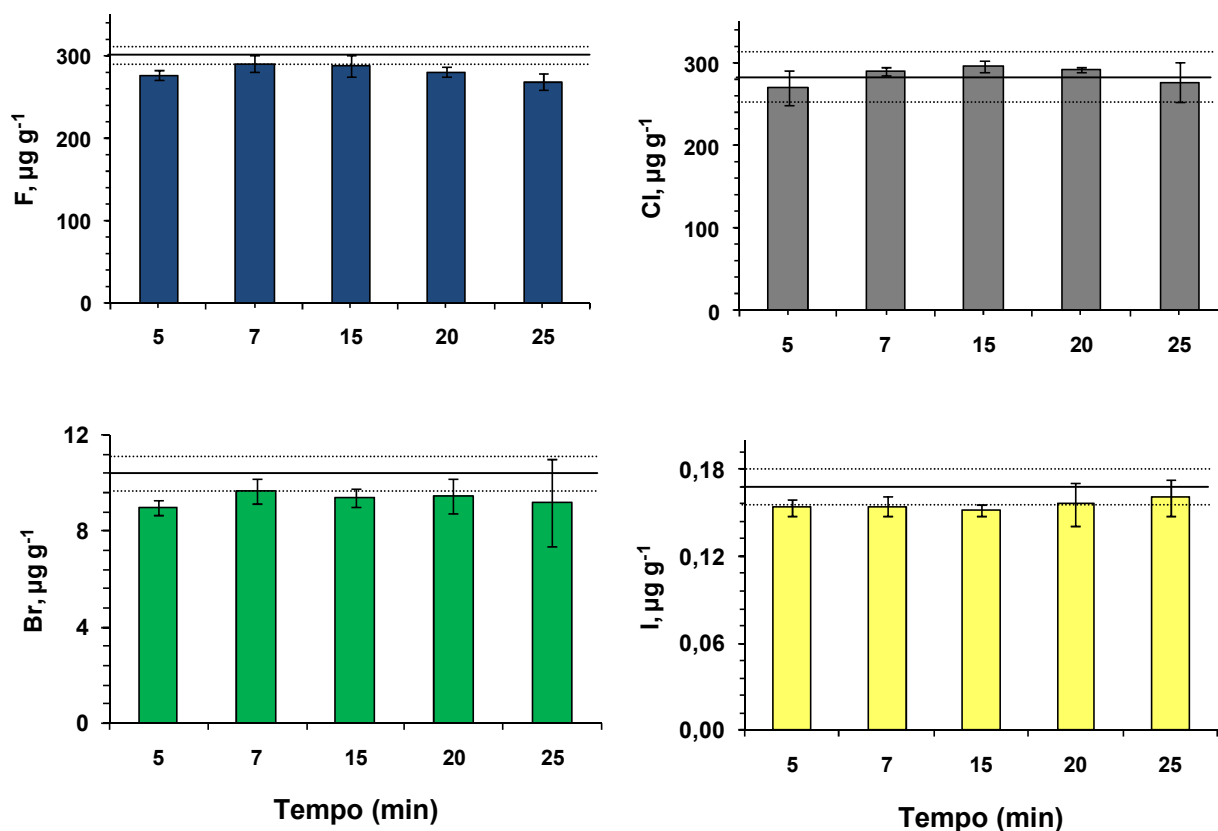


Figura 9. Efeito do tempo de aquecimento do reator na recuperação dos halogênios no sistema de piroidrólise desenvolvido. Condições de piroidrólise: massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C, vazão da água de 1 mL min⁻¹ e sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC.

Conforme a Figura 9, a partir de 7 min de reação as recuperações foram melhores para todos os elementos. Os valores obtidos para Cl, Br e I para todos os tempos avaliados não possuem diferença significativa com os valores obtidos para MIC (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de 95%). Para F, apenas em 5 min a recuperação ficou abaixo do esperado, em relação ao MIC (teste t-Student). Para Br e I, o tempo de piroidrólise de 7 min levou a um maior desvio padrão em comparação com tempo de 15 min, porém de acordo com o teste t-Student, para o intervalo de confiança de 95%, não existe diferença significativa entre as médias das concentrações dos dois elementos, nos dois tempos. Portanto, 7 min de piroidrólise foi escolhido como tempo de preparo para todos os halogênios.

Isso resultou em um processo rápido para o preparo de amostras desta natureza e menor daqueles normalmente reportados na literatura, que variam de 10 a 30 min.^{10,85,92,96}

5.2.5 Avaliação da temperatura do forno

O aumento da temperatura do forno favorece a cinética de volatilização dos elementos presentes na amostra.^{25,36,45} Dessa maneira, com o intuito de avaliar o efeito da temperatura sobre a liberação dos halogênios, foram investigadas as temperaturas de reação entre 800 e 1200 °C. Temperaturas superiores não foram avaliadas devido a limitações do forno. Para isto, foram utilizadas as condições otimizadas anteriormente, como a não utilização de uma solução absorvedora, 0,2 L min⁻¹ de oxigênio, 1,0 mL min⁻¹ de água, tempo de piroidrólise de 7 min e 100 mg de amostra. Na Figura 10 estão mostrados os resultados obtidos.

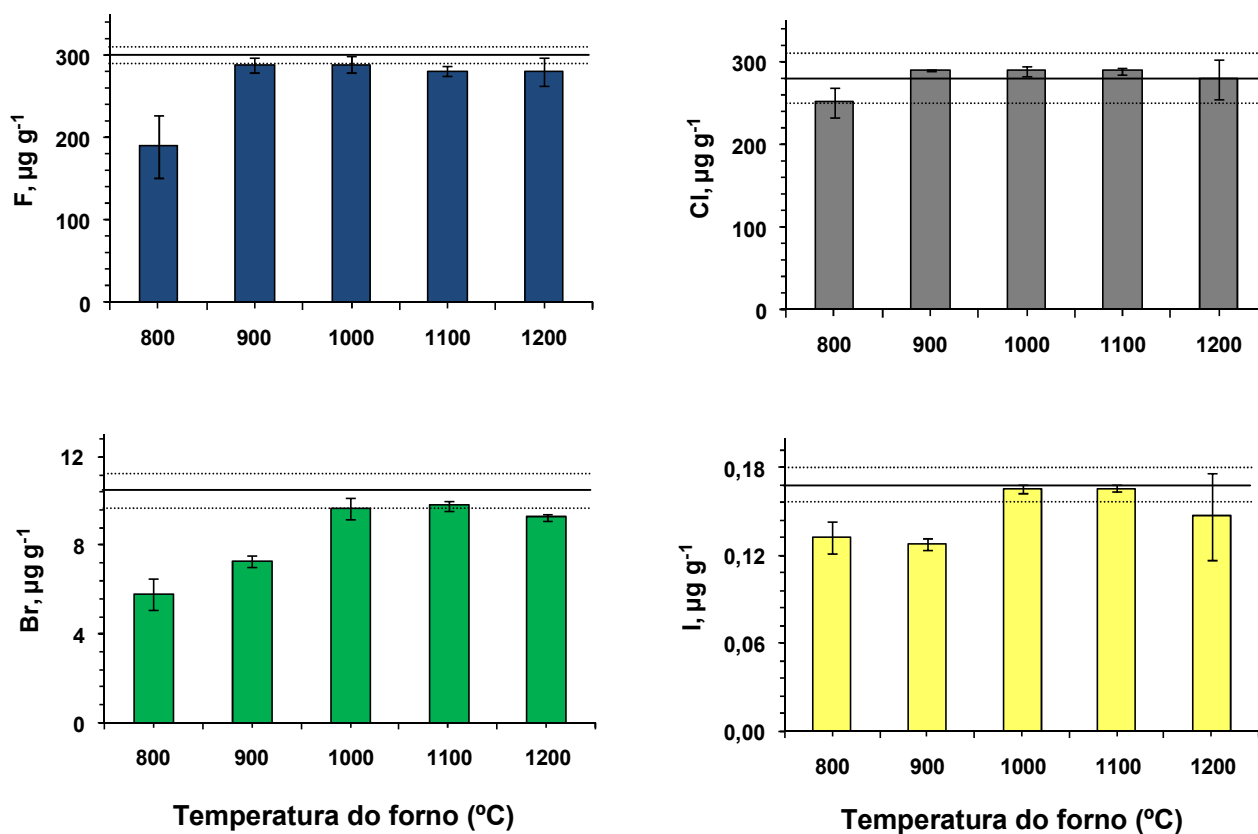


Figura 10. Efeito da temperatura do forno na recuperação dos halogênios no sistema de piroidrólise desenvolvido. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, massa de amostra de 100 mg, temperatura do forno de 1000 °C, vazão da água de 1 mL min⁻¹ e sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC.

Como pode ser observado na Figura 10, para F e Cl são observadas melhores recuperações a partir de 900 °C, e para Br e I a partir de 1000 °C. A concordância com os valores obtidos por MIC, dos elementos a estas temperaturas talvez possa ser melhorada se o tempo de piroidrólise fosse aumentado. Entretanto, tempos maiores não foram avaliados, pois uma das características baseados no preparo de amostras é justamente a rapidez. Mesmo que a temperatura de 1100 °C leve a um menor desvio padrão, o uso desta temperatura degrada mais rapidamente as conexões de silicone utilizadas, assim como do reator de quartzo. Redução na durabilidade do reator também foi observado em trabalho anterior²⁰ quando altas

temperaturas são usadas. Portanto, 1000 °C foi a temperatura escolhida. Além disso, as reações de piroidrólise, dependendo do tipo de amostra, são favorecidas em temperaturas próximas a 1000 °C.^{25,92} Foi observado também através da comparação entre os resultados obtidos para 1000 °C e MIC, através do teste t-Student, para o intervalo de confiança de 95%, que os valores não diferem entre si, para todos os halogênios.

5.2.6 Avaliação da massa de amostra

É sabido que quanto maior a quantidade de massa de amostra utilizada, melhor vai ser o limite de quantificação. Porém, dependendo do caso, o aumento da massa de amostra pode levar a interferências, tanto espectrais como não-espectrais, em técnicas de determinação, como ICP-MS. Entretanto, isso não é tão crítico no preparo de amostra por piroidrólise, pois acontece a separação dos halogênios da matriz. Então, o fator limitante em relação à quantidade da amostra é a dimensão da barqueta e/ou do reator. No sistema utilizado, a barqueta pode suportar até 700 mg das amostras em questão. Portanto, massas de amostra na faixa de 100 a 700 mg foram testadas.

Para avaliar o efeito da massa de amostra, as condições anteriormente otimizadas foram empregadas. Na Figura 11 é mostrado o efeito da massa da amostra na recuperação dos halogênios.

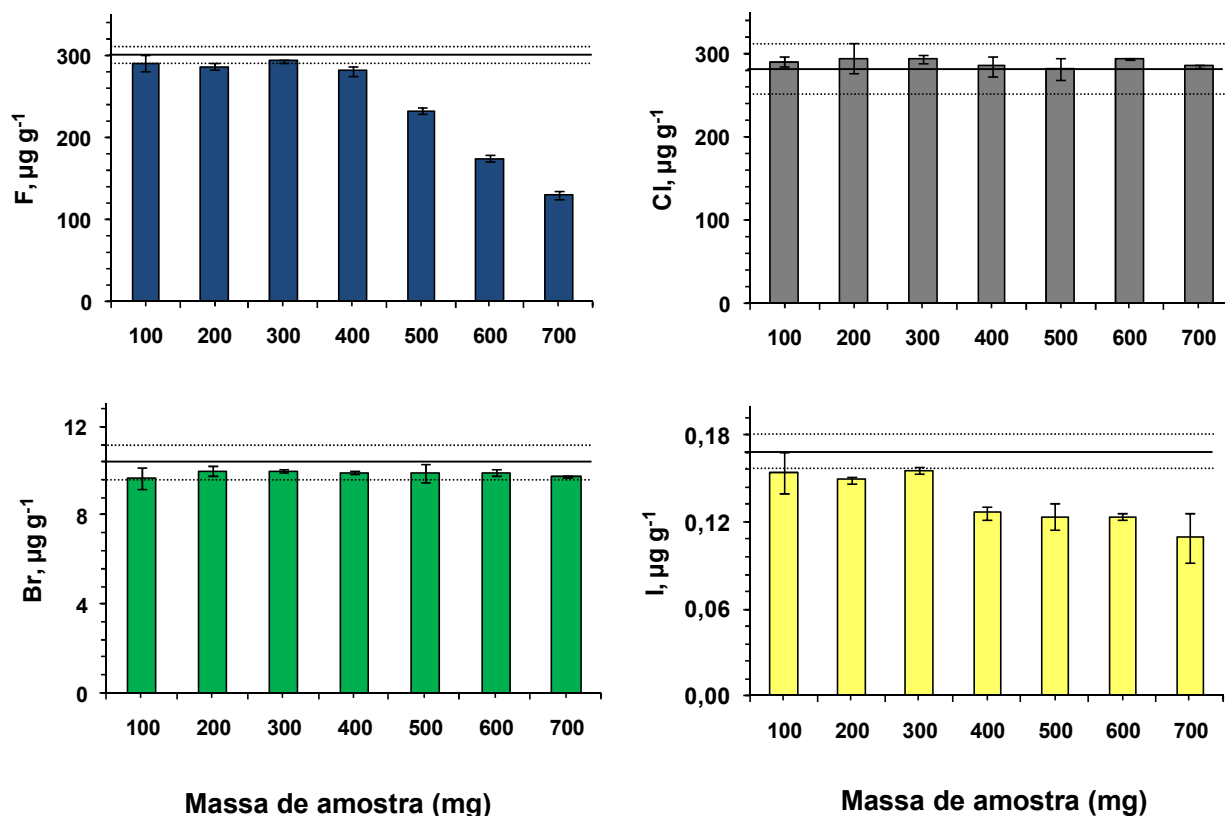


Figura 11. Efeito da massa na recuperação dos halogênios no sistema de piroidrólise desenvolvido. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 7 min, temperatura do forno de 1000 °C, vazão da água de 1 mL min⁻¹ e sem o uso de solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações. As linhas contínuas e tracejadas representam o valor médio e o respectivo desvio padrão obtido por MIC.

De acordo com a análise estatística dos resultados obtidos (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de 95%) é observado que não existe diferença significativa para as diferentes massas de amostra avaliadas e tampouco com o resultado obtido por MIC. Ocorre um decréscimo considerável na recuperação de F e I a partir de 500 e 400 mg, respectivamente. Não há uma explicação plausível para este comportamento, mas pode ser devido ao fato de que parte desses elementos encontra-se ligados na fração inorgânica da amostra e necessitam de uma maior tempo de reação.

Visando um melhor LOQ do método, a massa de 300 mg foi escolhida. Através do teste t-Student, para o intervalo de confiança de 95%, foi verificado que nesta condição não há diferença significativa com os resultados obtidos por MIC.

5.3 Fusão alcalina

Neste trabalho, o procedimento de fusão foi feito de acordo com a norma MTS 134.00, utilizando como fundentes o NaKCO_3 e KNO_3 . Para isto a amostra foi submetida ao procedimento descrito no item 4.3.9. Como se pode observar na Figura 12, as amostras não foram totalmente decompostas pelo método de fusão.

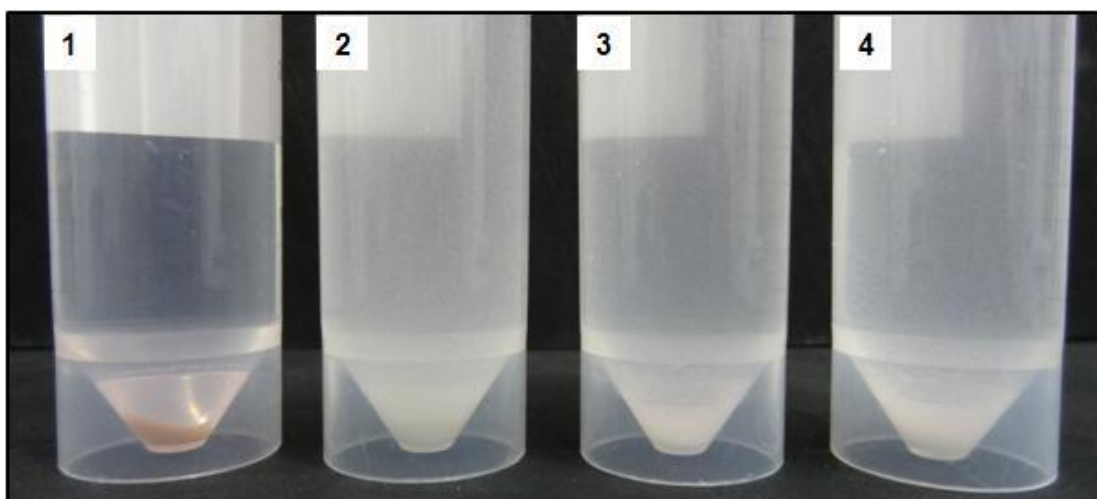


Figura 12. Aspecto final dos digeridos após a decomposição de papelão hidráulico por fusão. O frasco enumerado 1 é o resultado de uma solução de um branco. Os demais 2, 3 e 4 são soluções resultantes da fusão de 200 mg de papelão hidráulico e dos fundentes.

Porém 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.^{12,51} Apesar de trabalhos relatarem a ocorrência de perdas de halogênios por volatilização durante a fusão,⁵¹ outros utilizaram a fusão para o preparo da amostra obtendo resultados

satisfatórios.^{48,50,52}

A determinação de F e Cl foi efetuada por ISE. As amostras não foram analisadas por ICP-MS, e por IC, devido à grande quantidade de material em suspensão e alto teor salino das amostras. A baixa concentração dos elementos na solução não possibilitou que fossem efetuadas diluições. Cabe destacar que o pH da solução da amostra após a fusão ficou em 13, por isto, as soluções foram todas acidificadas até pH 6 para leituras por ISE.

A concentração de F obtida na amostra após a fusão foi de $0,818 \pm 0,116 \text{ mg L}^{-1}$ e o valor do branco foi de $0,645 \text{ mg L}^{-1}$. Este valor é considerado alto e muito próximo ao valor da amostra, evidenciando assim perdas e contaminações durante este procedimento. Para Cl ocorreu o mesmo do que para o F, e a concentração obtida para a amostra após a fusão foi de $1,26 \pm 0,07 \text{ mg L}^{-1}$ e o branco de $1,28 \text{ mg L}^{-1}$. Estes valores não foram concordantes com a concentração de F e Cl obtida por piroidrólise ($292 \pm 3 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, $293 \pm 5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Contudo, estes resultados já eram esperados visto que a temperatura de fusão (e possível início de vaporização) destes haletos de sódio e potássio são de $995 \text{ }^\circ\text{C}$ (NaF), $858 \text{ }^\circ\text{C}$ (KF), $801 \text{ }^\circ\text{C}$ (NaCl) e $773 \text{ }^\circ\text{C}$ (KCl), visto que durante este procedimento a temperatura máxima foi de $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Também foi efetuado um ensaio de recuperação dos halogênios no preparo das amostras por fusão. O ensaio de recuperação foi executado com adição de soluções de referência com concentrações conhecidas dos elementos sobre a amostra, submetendo-os ao mesmo procedimento descrito no item 4.3.9. As recuperações para F e Cl foram de 55 e 50%, respectivamente, evidenciando perdas durante este procedimento. Br e I não foram determinados pelo motivo descrito anteriormente.

5.4 Comparação dos resultados

Os resultados dos métodos de piroidrólise, fusão e MIC, foram comparados, sendo que apenas a piroidrólise foi otimizada para o preparo da amostra.

Na Tabela 5 estão mostrados os resultados obtidos para F, Cl, Br e I, com os três métodos.

Tabela 5. Comparação dos resultados para F, Cl, Br e I obtidos por piroidrólise, fusão e MIC. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$ para MIC e $n = 5$ para piroidrólise).

Elemento	Pioidrólise*	MIC	Fusão
Flúor	292 ± 3	298 ± 5	$0,818 \pm 0,116^{**}$
Cloro	293 ± 5	281 ± 31	$1,26 \pm 0,07^{**}$
Bromo	$9,9 \pm 0,7$	$10,2 \pm 0,8$	ND***
Iodo	$0,16 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	ND***

***Condições finais de pioidrólise:** Sem solução absorvedora, vazão da água de 1 mL min^{-1} , vazão do oxigênio de $0,2 \text{ L min}^{-1}$, 7 min de reação, temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 mg de amostra.

**Valores em mg L^{-1}

***ND – Não determinado

A MIC é considerada um método eficiente para a decomposição de amostras orgânicas para a determinação de metais e não-metais. Além disso, há trabalhos que demonstram sua eficiência para amostras inorgânicas como alumina e solos.^{27,97} Considerando as características do MIC e das amostras, os quais contém aproximadamente 60% de cinzas, a MIC foi testada para o preparo das amostras (ver descrição no anexo 1). Como podem ser observado na Tabela 5, os resultados da pioidrólise foram concordantes com os resultados obtidos por MIC, evidenciando que as condições empregadas em ambos os métodos foi suficiente para a completa liberação dos elementos.

Pelos resultados obtidos por fusão, pode-se concluir que não houve concordância, tanto em relação ao MIC quanto a pioidrólise. As condições usadas no método da fusão não foram adequadas para recuperação quantitativa dos elementos. Cabe destacar também, que não foi possível determinar a concentração para Br e I por ICP-MS nas amostras de papelão hidráulico decompostas por este método devido ao alto teor salino. A solução resultante apresentou aproximadamente 3% de sais, quando para analisar no ICP-MS a solução da amostra deve ter no máximo 0,1% de sais.

Para verificar a necessidade de moagem das amostras foi efetuado um teste com a amostra apenas cortada em pedaços de aproximadamente 1 cm. Esta

avaliação foi efetuada utilizando as melhores condições otimizadas na piroidrólise e com a amostra 1. Os resultados estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos com as condições de piroidrólise otimizadas para a amostra 1 cortada. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores representam a média e o desvio padrão de 5 determinações.

Elemento	Amostra	
	Cortada	Moída
Flúor	280 \pm 16	292 \pm 3
Cloro	305 \pm 8	293 \pm 6
Bromo	ND*	9,9 \pm 0,7
Iodo	ND*	0,16 \pm 0,01

*ND - Não determinado

De acordo com a Tabela 6, pode-se verificar que não houve diferença significativa entre os resultados da amostra moída e amostra cortada, demonstrando que para este tipo de amostra o tamanho das partículas não influencia nos resultados. Ou seja, não é necessária uma etapa prévia de moagem da amostra.

As melhores condições de piroidrólise e MIC também foram aplicadas para a amostra 2 e os resultados estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados para F, Cl, Br e I obtidos por piroidrólise e MIC, para a amostra 2. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 3 para MIC, n = 5 para piroidrólise).

Elemento	Pioidrólise	MIC
Flúor	89 \pm 2	93 \pm 2
Cloro	301 \pm 12	318 \pm 29
Bromo	0,32 \pm 0,195	0,28 \pm 0,03
Iodo	0,10 \pm 0,02	0,13 \pm 0,01

Com a análise dos resultados da Tabela 7 o método mostrou ser aplicável também para a amostra 2. Através do teste t-Student, para o intervalo de confiança de 95%, foi verificado que não há diferença significativa com os resultados obtidos por MIC e piroidrólise.

Na Tabela 8 estão mostrados os valores de LOD e LOQ obtidos pelas técnicas de IC, ICP-MS e ISE para os quatro elementos, após a decomposição de papelão hidráulico por piroidrólise e MIC, sendo que para os cálculos destes valores foi considerada a massa de 300 mg de amostra e volume final de 15 mL para piroidrólise e 100 mg e volume final de 30 mL para MIC.

Tabela 8. Limites de detecção e quantificação para F, Cl, Br e I obtidos por IC, ICP-MS e ISE. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 3 para MIC, n = 5 para piroidrólise).

Elemento	Técnica de Determinação	Piroidrólise		MIC	
		LOD	LOQ	LOD	LOQ
F	ISE	6,5	12	39	75
Cl	IC	0,77	1,5	4,6	9,1
Br	ICP-MS	0,04	0,06	0,24	0,38
I	ICP-MS	0,001	0,002	0,05	0,07

Para efetuar os cálculos do LOD foi considerada a média e o respectivo desvio padrão dos valores obtidos para a leitura de dez brancos diferentes (mas efetuados sob as mesmas condições). O valor obtido para o desvio padrão foi multiplicado por três e somado com o valor obtido para a média. Para o LOQ, os cálculos foram efetuados da mesma maneira que para o LOD, mas o desvio padrão foi multiplicado por dez.

As principais características do método de piroidrólise para preparo das amostras de papelão hidráulico são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Características do método proposto.

Parâmetro	
Massa de amostra	300 mg
Solução Absorvedora	Sem solução
Técnicas de determinação	IC (Cl) ICP-MS (Br e I) ISE (F)
Tempo total de piroidrólise	7 min
Número de amostras/h	8

O sistema desenvolvido para piroidrólise permite o preparo de até 300 mg de amostra de papelão hidráulico, cuja limitação é o tamanho da barqueta (foi testado até 700mg). O mesmo procedimento foi adequado para ambas as amostras. Além disso, foi possível recuperar os halogênios apenas através da condensação de vapor d'água, sem uso de solução absorvedora. Com isso, foi possível a determinação dos halogênios por IC, ICP-MS e/ou ISE. O sistema possibilitou que fossem preparados até 8 amostras por hora. Este tempo é relativamente baixo quando comparado com outros trabalhos de piroidrólise.

6 CONCLUSÕES

O sistema de piroidrólise desenvolvido para preparo de amostras de papelão hidráulico foi considerado apropriado para subsequente determinação de halogênios.

O procedimento de preparo proposto é simples e não requer o uso de reagentes tóxicos, visto que não foi necessário o uso de um acelerador de reação e nem solução absorvedora. Além disso, é possível a utilização de até 300 mg de papelão hidráulico.

As soluções de NH_4OH , água, e sem o uso de solução absorvedora, foram adequadas para recuperação de todos os halogênios. Porém, optou-se por não utilizar solução absorvedora, visando a economia de reagentes de acordo com as tendências atuais para preparo de amostras e de acordo com os parâmetros da química verde.

Os resultados do procedimento proposto empregando piroidrólise foi comparado com procedimento de fusão e MIC. Contudo os resultados obtidos para fusão não foram concordantes com os obtidos empregando MIC e piroidrólise, devido a perdas e contaminação.

Deve-se destacar também que a metodologia proposta apresenta vantagens em relação ao método de preparo de amostra por fusão, tais como rapidez, evita perdas dos halogênios por volatilização, há separação da matriz, solução final composto é basicamente por água, sendo possível fazer a sua análise por diversas técnicas de determinação. Outro fator importante para análise de rotina é que o procedimento por piroidrólise é seguro, além de proporcionar elevada frequência de análise, podendo ser feitas até oito replicatas por hora.

O limite de quantificação obtido com o método proposto atende ao limite máximo para F e Cl de acordo com a norma MTS 134.00. Para Br e I não há especificação nesta norma para este material, mas o LOQ é considerado baixo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT EB 212: Papelão hidráulico para uso universal e alta pressão (material para juntas), Brasil, 1979, pp. 4.
2. Miles, D. C., Briston, J. H., Tecnologia dos polimeros, Poligono/Ed. da, 1975, pp. 573.
3. Material Test Sheet. MTS 134.00 Determination of total sum of fluorine and sum of chlorine in sealings, 1998, pp. 23.
4. Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, F. J. Krug, 2008, pp. 340.
5. Doolan, K. J., A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals, *Analytica Chimica Acta* 202 (1987) 61-73.
6. 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.
7. 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.
8. Muller, A. L. H., Muller, C. C., Antes, F. G., Barin, J. S., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Muller, E. I., Determination of bromide, chloride, and fluoride in cigarette tobacco by ion chromatography after microwave-induced combustion, *Analytical Letters* 45 (2012) 1004-1015.
9. 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.
10. Bettinelli, M., Spezia, S., Minoia, C., Ronchi, A., Determination of chlorine, fluorine, bromine, and iodine in coals with ICP-MS and IC, *Atomic Spectroscopy* 23 (2002) 105-110.
11. Farzaneh, A., Troll, G., Pyrohydrolysis for rapid-determination of small and large amounts of fluorine in fluorides, silicate minerals and rocks using an ion-selective electrode, *Geochemical Journal* 11 (1977) 177-181.

12. Devey, P. J., Potentiometric determination of fluorides in coal ores and slags after direct fusion, *Analytica Chimica Acta* 219 (1989) 335-338.
13. Gammelgaard, B., Jensen, B. P., Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in drug metabolism studies, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22 (2007) 235-249.
14. Wang, H., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 514 (2004) 115-124.
15. Tagami, K., Uchida, S., Hirai, I., Tsukada, H., Takeda, H., Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition, *Analytica Chimica Acta* 570 (2006) 88-92.
16. Lokensgard, E., Plásticos industriais - teoria e aplicações, Cengage Learning, 2013, pp. 616.
17. Platt, U., Honninger, G., The role of halogen species in the troposphere, *Chemosphere* 52 (2003) 325-338.
18. Salkinoja-Salonen, M., Uotila, J., Jokela, J., Laine, M., Sasaki, E., Organic halogens in the environment: studies of environmental biodegradability and human exposure, *Environmental Health Perspectives* 103 (1995) 63-69.
19. Sredovic, I., Rajakovic, L., Pyrohydrolytic determination of fluorine in coal: A chemometric approach, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 445-451.
20. Wu, D. S., Deng, H. W., Wang, W. Y., Xiao, H. Y., Catalytic spectrophotometric determination of iodine in coal by pyrohydrolysis decomposition, *Analytica Chimica Acta* 601 (2007) 183-188.
21. 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.
22. Flores, E. M. M., Muller, E. I., Duarte, F. A., Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Determination of trace elements in fluoropolymers after microwave-induced combustion, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 374-380.
23. Pereira, L., Determinação de halogênios por cromatografia de íons e ICP-MS em sulfato de bário após decomposição por pirolíse, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal de Santa Maria, 2013, pp.

24. Antes, F. G., Duarte, F. A., Paniz, J. N. G., Santos, M. D. P., Guimaraes, R. C. L., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Chlorine determination in petroleum coke using pyrohydrolysis and DRC-ICP-MS, *Atomic Spectroscopy* 29 (2008) 157-164.
25. Antes, F. G., Duarte, F. A., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Fluoride and chloride determination in fossil fuels after sample preparation by pyrohydrolysis, *Quimica Nova* 33 (2010) 1130-1134.
26. Antes, F. G., Pereira dos Santos, M. d. F., Lourenco Guimaraes, R. C., Gottfried Paniz, J. N., Moraes Flores, E. M., Dressler, V. L., Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination, *Analytical Methods* 3 (2011) 288-293.
27. Picoloto, R. S., Determinação de elementos traço em solo por ICP-MS após volatilização empregando combustao iniciada por micro-ondas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, pp. 94.
28. Šulcek, Z., Povondra, P., Methods of decomposition in inorganic analysis, CRC Press, 1989, pp. 325.
29. Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides, *Analytical Chemistry* 26 (1954) 342-346.
30. Milner, O. I., Determination of fluorine (and carbon) in fluorinated hydrocarbons - high temperature combustion technique, *Analytical Chemistry* 22 (1950) 315-317.
31. Fremy, A., Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, 47 (1856), citado em Warf, J. C., Cline, W. D. Tevebaugh, R. D., Pyrohydrolysis in determination of fluoride nad other halides, *Analytical Chemistry* 26 (1954) 342-346., 47.
32. Domange, L., *Ann. Chim.* 7 (1937) 225, citado em Warf, J. C., Cline, W. D. Tevebaugh, R. D., Pyrohydrolysis in determination of fluoride nad other halides, *Analytical Chemistry* 26 (1954) 342-346. .
33. Bock, R., A handbook of decomposition methods in analytical chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 1979, pp. 444.
34. 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.
35. 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.
36. 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.

37. Taflik, 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.
38. Gao, G. L., Yan, B., Yang, L., Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis fluoride-ion selective electrode method, *Fuel* 63 (1984) 1552-1555.
39. 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.
40. Marks, M. A. W., Wenzel, T., Whitehouse, M. J., Loose, M., Zack, T., Barth, M., Worgard, L., Krasz, V., Eby, G. N., Stosnach, H., Markl, G., The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: An integrated analytical approach, *Chemical Geology* 291 (2012) 241-255.
41. Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Enders, M. S. P., Moreira, C. M. M., Mueller, 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.
42. Martineztarazona, M. R., Suarezfernandez, G. P., Cardin, J. M., Fluorine in asturian coals, *Fuel* 73 (1994) 1209-1213.
43. Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Spadoa, L. C., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Fluoride determination in carbon nanotubes by ion selective electrode, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 1193-1198.
44. Anderson, R., Chapman, N. B., Sample pretreatment and separation, Wiley, 1987, pp. 632.
45. Muller, C. C., Determinação de boro em amostras de carbetto de silício utilizando piroidrólise e ICP OES, Universidade Federal de Santa Maria, 2012, pp. 81.
46. Dean, J. R., Practical inductively coupled plasma spectroscopy, Wiley, 2005, pp. 208.
47. Hettipathirana, T. D., Simultaneous determination of parts-per-million level Cr, As, Cd and Pb, and major elements in low level contaminated soils using borate fusion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with polarized excitation, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 59 (2004) 223-229.
48. Wang, C. Y., Tarter, J. G., Determination of halogens in organic-compounds by ion chromatography after sodium fusion, *Analytical Chemistry* 55 (1983) 1775-1778.
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. 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.
51. 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.
52. 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.
53. Arruda, M. A. Z., Trends in Sample Preparation, Nova Science Publishers, 2007, pp. 304.
54. 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.
55. Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmaceuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica, Universidade Federal de Santa Maria, 2003, pp. 113.
56. Barbosa, J. T. P., Santos, C. M. M., Bispo, L. D., Lyra, F. H., David, J. M., Korn, M. D. A., Flores, E. M. M., Bromine, chlorine, and iodine determination in soybean and its products by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion, *Food Analytical Methods* 6 (2013) 1065-1070.
57. 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.
58. Picoloto, R. S., Wiltche, H., Knapp, G., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Mercury determination in soil by CVG-ICP-MS after volatilization using microwave-induced combustion, *Analytical Methods* 4 (2012) 630-636.
59. Mello, P. D., Pereira, J. S. F., de Moraes, D. P., Dressler, V. L., Flores, E. M. D., Knapp, G., Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.
60. Mello, P. D., Giesbrecht, C. K., Alencar, M. S., Moreira, E. M., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of sulfur in petroleum coke combining

- closed vessel microwave-induced combustion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Analytical Letters* 41 (2008) 1623-1632.
61. Nam, K. H., Isensee, R., Infantino, G., Putyera, K., Wang, X. W., Microwave-induced combustion for ICP-MS: a generic approach to trace elemental analyses of pharmaceutical products, *Spectroscopy* 26 (2011) 36-41.
 62. 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.
 63. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Duarte, F. A., Santos, M. D. P., Guimaraes, R. C. L., Knapp, G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Feasibility of microwave-induced combustion for digestion of crude oil vacuum distillation residue for chlorine determination, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.
 64. Vogel, A. I., *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC: São Paulo, 2002, pp. 462.
 65. Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*, 8ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2012, pp. 886.
 66. Kubota, L. T., Fernandes, J. C. B., Eletrodos íons seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão de conceitos, *Química Nova* 24 (2001) 120-130.
 67. Frant, M. S., Ross, J. W., Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, *Science* 154 (1966) 1553-&.
 68. Moritz, W., Muller, L., Mechanistic study of fluoride-ion sensors, *Analyst* 116 (1991) 589-593.
 69. Thomas, J., Gluskoter, H.J., Determination of fluoride in coal with the fluoride ion-selective electrode, *Analytical Chemistry* 46 (1974) 1321-1323.
 70. Bettinelli, M., Determination of fluorine in environmental standard reference materials with a fluoride ion-selective electrode, *Analyst* 108 (1983) 404-407.
 71. 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.
 72. Amarasiriwardena, D., Siripinyanond, A., Barnes, R. M., Trace elemental distribution in soil and compost-derived humic acid molecular fractions and colloidal organic matter in municipal wastewater by flow field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass spectrometry (flow FFF-ICP-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (2001) 978-986.
 73. Bettinelli, M., Spezia, S., Baroni, U., Bizzarri, G., Microwave oven digestion of power plant emissions and ICP-MS determination of trace elements, *Atomic Spectroscopy* 19 (1998) 73-79.

74. Mello, P. A., Rodrigues, L. F., Nunes, M. A. G., Mattos, J. C. P., Muller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of metal impurities in carbon nanotubes by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22 (2011) 1040-U1062.
75. Muller, A. L. H., Mello, P. A., Mesko, M. F., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Bromine and iodine determination in active pharmaceutical ingredients by ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1889-1894.
76. Taylor, H. E., Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques, Academic Press, 2001, pp. 294.
77. Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Viridian Publishing, 2003, pp. 380.
78. 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.
79. Al-Ammar, A., Reitznerova, E., Barnes, R. M., Thorium and iodine memory effects in inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 370 (2001) 479-482.
80. Eith, C., Kolb, M., Rumi, A., Seubert, A., Viehweger, K. H., Práticas em cromatografia de íons, Metrohm, 2006, pp. 142.
81. Saari-Nordhaus, R., Anderson, J. M., Recent advances in ion chromatography suppressor improve anion separation and detection, *Journal of Chromatography A* 956 (2002) 15-22.
82. Cruz, S. C., Determinação de halogênios em grafite de alta pureza após volatilização assistida por radiação micro-ondas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2013, pp. 97.
83. Yamanaka, M., Sakai, T., Kumagai, H., Inoue, Y., Specific determination of bromate and iodate in ozonized water by ion chromatography with postcolumn derivatization and inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 789 (1997) 259-265.
84. 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.
85. 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.

86. 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.
87. 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.
88. 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* 86 (2013) 123-130.
89. Peng, B. X., Wu, D. S., Lai, J. H., Xiao, H. Y., Li, P., Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br, and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography, *Fuel* 94 (2012) 629-631.
90. Taflick, T., Decomposição de suplemento mineral por piroidrólise para a determinação de halogênios, Universidade Federal Santa Maria, 2006, pp.
91. 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, pp. 114.
92. Dressler, V. L., Pozebon, D., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Determination of fluoride in coal using pyrohydrolysis for analyte separation, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14 (2003) 334-338.
93. Rae, J. E., Malik, S. A., The determination of iodine in geochemical samples: the use of pyrohydrolytic decomposition, *Chemosphere* 33 (1996) 2121-2128.
94. 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.
95. Pauling, L., Química Geral, Ao Livro Técnico S. A., 1967, pp. 774.
96. Duarte, F. A., Pereira, E. R., Flores, E. L. M., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Spectrophotometric determination of chloride in cement after sample preparation by pyrohydrolysis, *Química Nova* 36 (2013) 716-719.
97. 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, pp. 141.
98. Muller, A. L. H., Bizzi, C. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Flores, E. M. M., Muller, E. I., Bromine and chlorine determination in cigarette tobacco using

- microwave-induced combustion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22 (2011) 1649-1655.
99. Duarte, F. A., Pereira, J. S. F., Barin, J. S., Masko, M. F., Dressler, V. L., Flores, E. M. D., 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.
100. 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.
101. 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.
102. Pereira, J. S. F., Knorr, C. L., Pereira, L. S. F., Moraes, D. P., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Knapp, G., Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICP-MS and ICP OES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1849-1857.
103. Balestrin, P., Avaliação de métodos de decomposição de grafite flexível para determinação de elementos traço por ICP OES, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2014, pp. 83.

Combustão iniciada por micro-ondas

A MIC já foi utilizado para decomposição de amostras biológicas⁹⁸⁻¹⁰⁰, elastômeros¹⁰¹, polímeros¹⁰², carvão⁹, nanotubos de carbono⁶², produtos petroquímicos^{7,57} e solos⁵⁸. Na maioria das decomposições feitas por MIC, o teor de carbono residual é baixo e permite decompor massas de amostra da ordem de 500 mg, dependendo da sua composição. Em todas as aplicações da MIC, os resultados são exatos e possuem boa precisão.

Portanto, neste trabalho, além de não estarem disponíveis materiais de referência certificados (CRM) de papelão hidráulico ou outro material com matriz com constituição similar, a MIC foi utilizada como método de referência.

Inicialmente foram decompostas 70 mg de amostra de acordo com condições previamente estabelecidas.⁶² Após a combustão da amostra, foi observado um resíduo branco na solução, evidenciando assim a presença de material inorgânico nas amostras de papelão hidráulico. Com isso, um procedimento para determinação do teor das cinzas da amostra foi efetuado. Neste procedimento foram pesadas com exatidão 2 g de amostra em cadinhos de platina e calcinadas na mufla a 600 °C com rampa de 5 °C por minuto, permanência durante 10 minutos e 1000 °C com rampa de 5 °C por minuto durante 1 hora. Assim, o teor de matéria inorgânica foi de 67 e de 56% nas amostras A e B, respectivamente. Como já foi observado em trabalhos anteriores^{58,88}, para amostras com alto teor de matéria inorgânica pode haver dificuldades de combustão por MIC. Assim, baseando-se nestes trabalhos, optou-se por avaliar o efeito do uso da celulose microcristalina como auxiliar de combustão, para facilitar na volatilização dos elementos.

Para obtenção da melhor condição para o preparo das amostras de papelão hidráulico por MIC e posterior determinação de halogênios, foram avaliadas massas de amostra na faixa de 70 a 200 mg (massa de 50 mg não foi testada pelo fato de obter soluções com concentrações dos elementos abaixo do limite de detecção das

técnicas utilizadas), com e sem o uso de celulose microcristalina.⁸⁸ Os resultados obtidos estão representados na Tabela A.

Tabela A. Resultados para F, Cl, Br e I usando diferentes quantidades de massa de papelão hidráulico para decomposição por MIC. Os resultados estão em $\mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$).

Elemento	Massa de amostra (mg)			100 mg de Amostra + 300 mg de Celulose
	70	100	200	
Flúor	138 ± 18	158 ± 17	153 ± 14	298 ± 5
Cloro	309 ± 12	295 ± 36	299 ± 26	281 ± 31
Bromo	7,3 ± 0,7	6,3 ± 0,2	8,2 ± 0,3	10,2 ± 0,8
Iodo	0,15 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,17 ± 0,01

Como pode ser observado na Tabela A, os resultados obtidos para as massas de amostra de 70, 100 e 200 mg, sem adição de celulose microcristalina, são semelhantes (Teste *t*, intervalo de confiança superior a 95%), exceto para I. Entretanto, são inferiores aos resultados obtidos quando da adição de celulose microcristalina. A baixa recuperação dos analitos pode estar relacionada à combustão incompleta da amostra, devido ao elevado teor de matéria inorgânica, ou à quantidade de calor gerado ser insuficiente para a liberação dos halogênios da amostra. Ou seja, a quantidade de matéria orgânica, no papelão hidráulico puro não proporcionou suficiente quantidade de calor para que ocorresse a volatilização dos halogênios. Provavelmente, parte dos halogênios está presente na fração inorgânica da amostra, sendo sua liberação mais difícil. De acordo com os estudos de Picoloto^{27,58,88}, a adição de celulose à amostra aumenta a quantidade de calor na combustão.

A decomposição da amostra na forma de comprimido contendo celulose foi feito com o programa descrito no item 4.3.2. Na Figura 13 pode ser visto o aspecto da solução obtida após a decomposição. O uso de 100 mg de amostra foi suficiente para obter limite de quantificação (LOQ) para a determinação de F por ESI, Cl por IC, Br e I por ICP-MS. Além disso, o uso de 300 mg de celulose foi suficiente para fornecer energia para auxiliar a combustão da amostra de papelão hidráulico atingindo a quantidade de calor necessária para liberação dos elementos da matriz.^{27,103} Visto que, sem uso deste auxiliar, o papel filtro e o conteúdo orgânico da

amostra não forneceram energia suficiente para volatilização dos elementos da amostra.

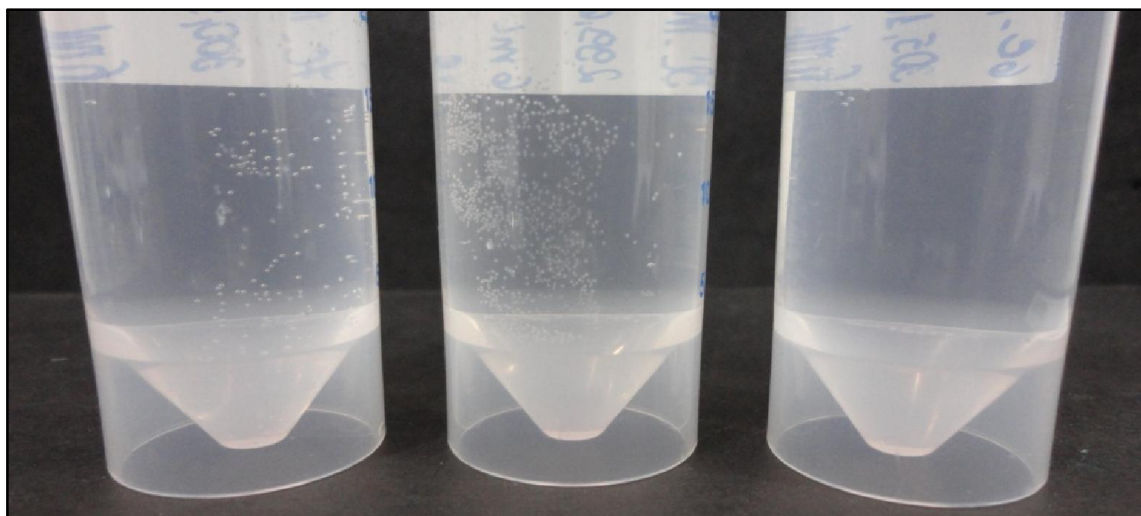


Figura 13. Aspecto final dos digeridos de 3 replicatas, após a decomposição de papelão hidráulico por MIC.

Para verificar a exatidão deste método, foi utilizado um CRM de polietileno de baixa densidade (ERM 680K), devido à presença de polímeros na matriz no papelão hidráulico. Este CRM tem valor certificado para Cl e Br. Um ensaio de recuperação de todos os elementos foi também efetuado.

Também, para o procedimento de combustão do CRM, tendo em vista o teor de cinzas do papelão hidráulico, foi efetuada uma mistura do CRM com sílica, juntamente com a celulose, na tentativa de simular a matriz da amostra. Tendo isso em vista, para a confecção do comprimido foi feita uma mistura de sílica, CRM e amostra, na proporção de 150 mg de sílica, 100 mg de CRM e 750 mg de celulose. Embora a massa total do comprimido tenha excedido os valores comumente utilizados para MIC (até 500 mg) a pressão máxima observada no sistema neste caso foi de 33 bar o que indica uma operação segura nestas condições. Dados semelhantes já haviam sido observados em trabalho anterior em que celulose foi misturada a solos.²⁷ Este procedimento levou a uma concordância com o valor certificado para Cl ($102,2 \pm 3,0 \mu\text{g g}^{-1}$) de 98% com o valor determinado ($100,4 \pm 13,0 \mu\text{g g}^{-1}$) e para Br (96 ± 4) de 105% com o valor determinado ($100,79 \pm 0,47 \mu\text{g g}^{-1}$).

O ensaio de recuperação (Tabela B) dos analitos foi executado com adição de soluções de referência com concentrações conhecidas sobre o comprimido contendo a amostra.

Tabela B. Ensaio de recuperação de F, Cl, Br e I para o preparo de papelão hidráulico por MIC na condição utilizada.

Elemento	Recuperação (%)
Flúor	90 ± 2
Cloro	98 ± 2
Bromo	98 ± 3
Iodo	107 ± 10

Observa-se na Tabela B que as recuperações de todos os elementos foram satisfatórias.