



UFSM

Tese de Doutorado

**DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO EM CARVÃO,
COQUE PETROQUÍMICO E ALIMENTOS APÓS
COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS**

Márcia Foster Mesko

PPGQ

Santa Maria, RS – Brasil

2008

**DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO EM CARVÃO, COQUE PETROQUÍMICO E
ALIMENTOS APÓS COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS**

por

MÁRCIA FOSTER MESKO

Tese 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 título de DOUTOR EM QUÍMICA.

Santa Maria, RS – Brasil

2008

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 Tese de Doutorado

**DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO EM CARVÃO, COQUE PETROQUÍMICO E
ALIMENTOS APÓS COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS**

elaborada por

MÁRCIA FOSTER MESKO

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Francisco José Krug (CENA/USP-SP)

Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn (UFBA-BA)

Prof. Dr. Renato Zanella (UFSM-RS)

Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz (UFSM-RS)

Santa Maria, 14 de março 2008.

Dedico este trabalho aos meus pais, Valter e Geni, pelo amor, carinho e exemplos de trabalho, dedicação e honestidade, aos meus irmãos, Eduardo e Leonardo, e a minha cunhada Cibele, pelo apoio, incentivo e amizade em todos os momentos.

***“Bom mesmo é ir a luta com determinação,
abraçar a vida e viver com paixão,
perder com classe e vencer com ousadia,
porque o mundo pertence a quem se atreve
e a vida é muito para ser insignificante.”***

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores** pela orientação, exemplo profissional e oportunidades que permitiram meu crescimento profissional e pessoal, além da amizade construída ao longo dos anos de convívio.

Aos Profs. Drs. **Francisco José Krug** pela amizade, pelas valiosas contribuições para este trabalho e pela participação como banca examinadora.

A Prof^a. Dr^a. **Maria das Graças Andrade Korn** pela amizade, pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Renato Zanella** pela amizade, pelas valiosas sugestões e participação como banca examinadora deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **José Neri Gottfried Paniz** pela amizade, participação como banca examinadora e, também, pela contribuição durante a execução do trabalho.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler** pela amizade e apoio para minha formação profissional e, também, por participar como banca de qualificação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Juliano Smanioto Barin** pela amizade e por participar como banca de qualificação deste trabalho.

A todos os colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental pela convivência e amizade e, em especial, ao **Cezar A. Bizzi, Diogo P. de Moraes, Cristiano K. Giesbrecht, Fabiane G. Antes, Fábio A. Duarte, Juliana S. F. Pereira, Liange O. Diehl e Paola A. Mello** pelo incentivo, disposição e colaboração prestada, principalmente, na fase final da elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Günter Knapp**, pela amizade e oportunidade da realização de alguns experimentos nos laboratórios da Graz University of Technology, Department of Analytical Chemistry, Micro and Radiochemistry, Graz, Áustria.

Ao Prof. Dr. **Peter Fecher**, pela amizade e oportunidade de realização de alguns experimentos nos laboratórios do Instituto de Controle de Qualidade de Alimentos da Bavária (Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit), em Erlangen, Alemanha.

À **Elyta Paniz** pelo carinho e amizade.

Ao **Ademir** e a **Valéria** da secretária do PPGQ pelo sempre dedicado auxílio.

Às minhas tias **Dalva e Dilza** pela carinho, apoio e incentivo em todos os momentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	<i>xiv</i>
RESUMO	<i>xvi</i>
ABSTRACT	<i>xvii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Carvão mineral e coque de petróleo	6
2.1.1. Carvão mineral.....	6
2.1.2. Coque de petróleo.....	7
2.2. Decomposição de amostras	8
2.2.1. Decomposição por via úmida.....	10
2.2.2. Técnicas de combustão.....	12
2.2.2.1. Aspectos gerais do processo de combustão.....	13
2.2.2.2. Métodos de combustão usando frascos abertos e sistema dinâmico.....	14
2.2.2.3. Métodos de combustão em sistemas fechados.....	15
2.2.2.3.1. Bomba de combustão.....	16
2.2.2.3.2. Frasco de combustão de Schöniger.....	18
2.2.2.3.3. Soluções absorvedoras usadas nos métodos de decomposição com bomba de combustão e frasco de combustão de Schöniger.....	22
2.2.2.3.4. Combustão iniciada por microondas.....	24

2.3. Técnicas para determinação de halogênios.....	28
2.3.1. Titrimetria.....	28
2.3.2. Potenciometria.....	30
2.3.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	30
2.3.4. Cromatografia de íons (IC).....	33
2.4. Determinação de halogênios em carvão e coque de petróleo segundo métodos oficiais.....	34
2.4.1. Cloro.....	34
2.4.2. Flúor.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1. Instrumentação.....	38
3.2. Reagentes.....	42
3.3. Materiais diversos.....	44
3.4. Amostras.....	44
3.5. Calibração do forno de microondas.....	45
3.6. Sistema empregado para combustão iniciada por microondas (MIC).....	45
3.7. Procedimento de decomposição por MIC.....	47
3.8. Parâmetros relacionados ao procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas.....	49
3.8.1. Determinação do tempo de combustão.....	50
3.8.2. Determinação da temperatura de combustão.....	51
3.8.3. Determinação da massa máxima de amostra.....	52

3.8.4.	Determinação da pressão de oxigênio.....	52
3.8.5.	Avaliação da solução absorvedora.....	52
3.8.6.	Avaliação do programa de irradiação.....	53
3.9.	Procedimentos de extração assistida por microondas em sistema fechado para subsequente determinação de halogênios em carvão.....	53
3.10.	Decomposição de carvão assistida por microondas em sistema fechado para posterior determinação de halogênios.....	54
3.11.	Determinação do teor de carbono residual.....	57
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	58
4.1.	Calibração do forno de microondas.....	59
4.2.	Decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)....	59
4.3.	Avaliação de parâmetros relacionados ao procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas.....	60
4.3.1.	Determinação do tempo de combustão.....	61
4.3.2.	Determinação da temperatura de combustão.....	62
4.3.3.	Determinação da pressão de oxigênio e da massa máxima de amostra.....	62
4.3.4.	Avaliação da solução absorvedora para os halogênios e do tempo de irradiação.....	66
4.4.	Determinação de bromo, cloro, flúor e iodo em carvão e coque de petróleo após decomposição por MIC.....	78
4.4.1.	Determinação dos halogênios por IC após decomposição das amostras por MIC.....	78
4.4.2.	Branco analítico e limites de detecção para Br, Cl, F e I.....	85
4.4.3.	Determinação de Br, Cl e I por ICP OES e ICP-MS e F por ISE após decomposição das amostras por MIC.....	86

4.5. Investigação da presença de bromato, clorato e iodato nas amostras decompostas por MIC.....	92
4.6. Comparação do procedimento proposto (MIC) para a decomposição de carvão e de coque de petróleo com os procedimentos recomendados pelas normas da ASTM.....	93
4.7. Procedimentos de extração de halogênios em carvão utilizando forno de microondas com sistema fechado.....	95
4.8. Determinação de halogênios em carvão após decomposição por via úmida em sistema fechado.....	97
4.9. Determinação do teor de carbono residual após decomposição de carvão e de coque de petróleo por MIC.....	99
4.10. Parâmetros de mérito do método proposto para a decomposição de carvão e de coque de petróleo por MIC e subsequente determinação de halogênios por IC.....	100
5. CONCLUSÕES.....	103
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
7. ANEXO I.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Bomba de combustão.....	16
Figura 2.	Etapas envolvidas no procedimento de combustão com frasco de Schöniger.....	19
Figura 3.	Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por microondas.....	25
Figura 4.	(a) Forno de microondas comercial <i>Multiwave 3000</i> [®] e (b) rotor equipado com oito frascos de quartzo.....	38
Figura 5.	Fotografia das amostras de (a) carvão e de (b) coque de petróleo, em forma de comprimido, empregadas para a decomposição por MIC.....	45
Figura 6.	Suporte de quartzo utilizado no procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC).....	47
Figura 7.	Amostra de carvão na base do suporte de quartzo, no interior do frasco, para a decomposição por MIC.....	48
Figura 8.	Etapas do procedimento de decomposição por MIC.....	49
Figura 9.	(a) Visualização do processo de combustão e (b) detalhe do corte frontal na proteção do frasco de quartzo.....	51
Figura 10.	Preparo das amostras de carvão e coque para posterior determinação de halogênios.....	56
Figura 11.	Pressão máxima atingida no sistema para diferentes pressões iniciais de oxigênio empregadas na decomposição de 200 mg de	

(a) carvão e (b) coque de petróleo (b) por MIC (n = 4).....	63
Figura 12. Pressão máxima e variação da pressão atingida em função da massa de carvão decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial de oxigênio (n = 4).....	64
Figura 13. Pressão máxima e variação da pressão atingida em função da massa de coque de petróleo decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial de oxigênio (n = 4).....	65
Figura 14. Influência da solução absorvedora para a determinação de Br, Cl, F e I em carvão usando o procedimento de combustão iniciada por microondas sem refluxo (7 min de espera) e determinação por IC (massa de amostra = 500 mg, n = 4).....	70
Figura 15. Influência da solução absorvedora para a determinação de Br, Cl, F e I em carvão usando o procedimento de combustão iniciada por microondas sem refluxo (30 min de espera) e determinação por IC (massa de amostra = 500 mg, n = 4).....	71
Figura 16. Influência da solução absorvedora para a determinação de Br, Cl, F e I em carvão usando o procedimento de combustão iniciada por microondas com etapa adicional de refluxo (5 min) e determinação por IC (massa de amostra = 500 mg, n = 4).....	72
Figura 17. Cromatograma obtido para solução de referência de 500 $\mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol l^{-1} usando solução de Na_2CO_3 3,2 mmol l^{-1} como fase móvel.....	74
Figura 18. Cromatogramas obtidos para solução de referência de 500 $\mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em água, em (A) pH 5 e (B) pH 8.....	76

- Figura 19.** Cromatograma obtido para solução de referência de $500 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3 mmol l^{-1} usando solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $3,2 \text{ mmol l}^{-1}$ como fase móvel..... 77
- Figura 20.** Cromatograma típico para a determinação de halogênios por IC, após a decomposição por MIC de material de referência certificado (NIST SRM 1632c) com adição de $2,5 \text{ mg l}^{-1}$ de iodeto na solução..... 80
- Figura 21.** Cromatograma obtido para a determinação de halogênios por IC, após a decomposição de 500 mg de carvão por MIC..... 82
- Figura 22.** Cromatograma típico para a determinação de halogênios por IC, após a decomposição por MIC de 300 mg de coque de petróleo..... 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação dos procedimentos para decomposição de amostras orgânicas.....	9
Tabela 2.	Parâmetros operacionais para as determinações de Br, Cl, I e C por ICP OES.....	40
Tabela 3.	Parâmetros operacionais para as determinações de Br, Cl, e I por ICP-MS.....	41
Tabela 4.	Programa de aquecimento utilizado para a extração dos halogênios na amostra de carvão.....	54
Tabela 5.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição da amostra de carvão.....	55
Tabela 6.	Tempo de ignição e duração da combustão durante a decomposição de carvão e coque de petróleo por MIC.....	61
Tabela 7.	Pressão máxima e variação da pressão, observadas no sistema para a combustão de 500 mg de carvão e de coque de petróleo (n=4).....	66
Tabela 8.	Determinação do pH das soluções absorvedoras, antes e após a combustão (300 mg de carvão, 20 bar de oxigênio).....	73
Tabela 9.	Condições operacionais otimizadas para a decomposição por MIC e determinação de halogênios por IC.....	79
Tabela 10.	Resultados obtidos para a decomposição dos CRMs por MIC e determinação de halogênios por IC, n=4.....	81
Tabela 11.	Concentração de Br, Cl, F e I presente nas amostras	

determinadas por IC, após decomposição por MIC, n=4..... 84

Tabela 12. Limites de detecção obtidos por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE após combustão de 500 mg de carvão e de coque de petróleo por MIC.....	85
Tabela 13. Determinação de Br, Cl, F e I por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE, em material de referência certificado para carvão e amostra de carvão, após decomposição por MIC. (n=4, 6 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l ⁻¹ como solução absorvedora, 5 min a 1400 W, 20 min para a etapa de resfriamento.....	88
Tabela 14. Determinação de Br, Cl, F e I por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE, em material de referência certificado para coque e amostras de coque de petróleo, após decomposição por MIC. (n=4, 6 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l ⁻¹ como solução absorvedora, 5 min a 1400W, 20 min para etapa de resfriamento.....	91
Tabela 15. Comparação entre as condições para a decomposição de carvão e determinação de halogênios usando o procedimento proposto (MIC) e os métodos de combustão recomendados pelas normas da ASTM.....	94
Tabela 16. Comparação dos resultados obtidos utilizando diferentes soluções para extração dos halogênios em carvão, após aquecimento com radiação microondas (n=4).....	96
Tabela 17. Resultados obtidos por ICP-MS para a determinação de halogênios em carvão, após decomposição por via úmida (n=4).....	98
Tabela 18. Teor de carbono residual nas amostras após a decomposição por via úmida em sistema fechado e decomposição por MIC.....	99
Tabela 19. Parâmetros de mérito do método proposto por MIC.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS

1. AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*
2. ASTM, *American Society of Testing Materials*
3. BCR, *Bureau Community Reference*
4. BITC, queimador para amostras sólidas e líquidos que contenham sólidos do sistema de combustão de Wickbold, adaptado de *Bureau International du Technique Chlorine*
5. CC, cela de colisão, do inglês *collision cell*
6. CFA-C, mistura de aminas terciárias
7. CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*
8. CV, coeficiente de variação
9. DRC, cela dinâmica de reação, do inglês *dynamic reaction cell*
10. F AAS, espectrometria de absorção atômica em chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*
11. HPA, sistema de decomposição em altas temperaturas, do inglês *high pressure asher*
12. IC, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*
13. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
14. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
15. IRMM, *Institute for Reference Materials and Measurements*
16. ISE, eletrodo íon seletivo, do inglês *ion-selective electrode*
17. LOD, limite de detecção, do inglês *limit of detection*

18. LOQ, limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*
19. LTA, sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado, do inglês *low temperature ashing*
20. m/v, massa por volume
21. m/z, razão massa/carga
22. NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*
23. NIST, *National Institute of Standards and Technology*
24. PTFE, politetrafluoretileno, teflon[®]
25. RCC, teor de carbono residual, do inglês *residual carbon content*
26. rpm, rotações por minuto.
27. RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*
28. SRM, *standard reference material*
29. TMAH, hidróxido de tetrametilamônio, do inglês *tetramethyl ammonium hydroxide*
30. Trace-O-Mat[®], nome comercial do sistema de decomposição em sistema dinâmico
31. XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

RESUMO

DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO EM CARVÃO, COQUE PETROQUÍMICO E ALIMENTOS APÓS COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS

Autora: Márcia Foster Mesko

Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

O método de combustão iniciada por microondas (MIC) foi aplicado para a decomposição de carvão e coque de petróleo para posterior determinação de Br, Cl, F e I por cromatografia de íons (IC). Foram decompostas até 500 mg de amostra usando 20 bar de oxigênio e os analitos foram absorvidos em água ou soluções de 10 a 50 mmol l⁻¹ de (NH₄)₂CO₃. Uma etapa de refluxo foi aplicada para aumentar a eficiência de absorção dos analitos. A exatidão do procedimento proposto foi avaliada para Br, Cl, F e I usando material de referência certificado (CRM) de carvão e coque de petróleo e, também, por meio de ensaios de recuperação. Para Br, Cl e F as concordâncias com os valores certificados foram de 96 a 103% usando 50 mmol l⁻¹ de (NH₄)₂CO₃ como solução absorvedora e aplicando a etapa de refluxo. Para I, a recuperação foi superior a 97%. Bromo, Cl e I também foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e F foi determinado por eletrodo íon seletivo (ISE). As concordâncias com os valores determinados por IC foram superiores a 95% para todos os analitos. O procedimento foi comparado, também, com procedimentos de decomposição por via úmida e de extração dos halogênios utilizando diferentes soluções extratoras. Contudo, os resultados foram sempre inferiores aos obtidos empregando MIC. A temperatura atingida durante a combustão de carvão e coque de petróleo foi superior a 1350 e 1500 °C, respectivamente. O teor de carbono residual (RCC) nos digeridos foi inferior a 1%. Usando MIC podem ser decompostas simultaneamente até oito amostras e, uma única solução absorvedora pode ser utilizada para todos os halogênios em ambas as matrizes. Os limites de detecção (LODs, 3s, n=10) por IC foram 2,5, 0,8, 0,25 e 3,0 µg g⁻¹ para Br, Cl, F e I, respectivamente. Adicionalmente, o mesmo procedimento por MIC, foi aplicado para a decomposição de amostras de alimentos para a determinação subsequente de I por ICP-MS. Usando o método de decomposição por MIC, o LOD obtido para I por ICP-MS foi de 0,001 µg g⁻¹ e a concordância com os valores certificados para I em amostras de alimentos foi superior a 96%.

ABSTRACT

DETERMINATION OF HALOGENS IN COAL, PETROLEUM COKE AND FOOD AFTER MICROWAVE INDUCED COMBUSTION

Author: Márcia Foster Mesko

Professor: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

The microwave-induced combustion (MIC) method was applied for coal and petroleum coke digestion for further determination of bromine, chlorine, fluorine and iodine by ion chromatography (IC). Samples (up to 500 mg) were combusted at 20 bar of oxygen and analytes were absorbed either in water or $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (10 to 50 mmol l⁻¹) solutions. A reflux step was applied to improve analyte absorption. Accuracy was evaluated for Br, Cl, F and I using coal and coke certified reference materials as well as using spike recoveries. For Br, Cl and F the agreement was from 96 to 103% using 50 mmol l⁻¹ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as absorbing solution and reflux step. For I, recoveries were higher than 97%. Bromine, Cl and I were also determined in MIC digests by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), and F by ion selective electrode (ISE) with agreement higher than 95% to the values obtained using IC. The procedure was also compared with wet digestion procedure for coal and petroleum coke, as well as with procedures of extraction using different solutions. Nevertheless, the results were always lower than those obtained using MIC. Temperature during combustion was higher than 1350 and 1500 °C for coal and petroleum coke, respectively, and the residual carbon content was lower than 1%. Using MIC technique up to eight samples may be simultaneously processed and a single absorbing solution may be suitable for all analytes and determination techniques. The limits of detection (LODs, 3s) using the proposed MIC-IC method were 2.5, 0.8, 0.25 e 3.0 µg g⁻¹, respectively. Additionally, the same MIC procedure was applied for food sample digestion for further iodine determination by ICP-MS. Using MIC technique the LOD for iodine by ICP-MS was 0.001 µg g⁻¹ and the agreement with certified values for iodine in food were higher than 96% for all analyzed samples.

1. INTRODUÇÃO

A determinação de elementos-traço no meio ambiente tem sido relevante no sentido de avaliar os impactos oriundos de atividades antropogênicas. Neste sentido, os processos envolvendo o uso do carvão e do coque de petróleo têm sido fontes de emissão de contaminantes, os quais devem ser monitorados para minimizar a contaminação do meio ambiente. No caso destas matérias-primas, tem sido crescente o interesse no desenvolvimento de métodos analíticos que sejam rápidos e precisos para a determinação de contaminantes em carvão e coque de petróleo, principalmente, no que diz respeito à concentração de halogênios.

Sob este aspecto, as técnicas analíticas como a cromatografia de íons,^{4,27} espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)^{27,142} e potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE)^{4,65} têm sido utilizadas na determinação de halogênios. O uso da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) não tem sido muito relatado na literatura para a determinação simultânea de halogênios, embora seja uma técnica bastante difundida na determinação de outros elementos-traço.¹²³ Contudo, para a utilização destas técnicas para halogênios é necessário, geralmente, que os analitos estejam em solução. Entretanto, carvão e coque de petróleo são amostras de difícil decomposição e necessitam de condições severas para a decomposição. Estas condições, usualmente, requerem um longo tempo de decomposição o que, geralmente, diminui a frequência analítica.^{121,157}

Sistemas envolvendo a decomposição por via seca,¹²¹ fusão,¹⁷⁹ decomposição assistida por microondas em sistema fechado,¹⁸⁵ piroidrólise^{45,46,68} e técnicas de combustão^{65,104,122,164} têm sido utilizados para a decomposição de

⁴ Álvarez-Ayuso, E.; Querol, X.; Tomás, A.; *Chemosphere* 65 (2006) 2009-2017.

²⁷ Betinelli, M. *et al.*; *At. Spectrosc.* 23 (2002) 105-110.

¹²¹ Nadkarni, R. A.; *Anal. Chem.* 52 (1980) 929-935.

¹⁴² Rodushkin, I.; Axelsson, M. D.; Burman, E.; *Talanta* 51 (2000) 743-759.

⁶⁵ Geng, W. *et al.*; *Fuel* 86 (2007) 715-721.

¹²³ Naozuka, J. *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 917-921.

¹⁵⁷ Sulcek, Z.; Povondra, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press: Florida, 1989, pp. 62, 68, 138, 161, 282.

¹⁷⁹ Wood, R. A.; Dale, L. S.; Riley, K. W.; *Fuel* 82 (2003) 1587-1590.

¹⁸⁵ Yun-Chuan, G. Y. *et al.*; *Chin. J. Anal. Chem.* 35 (2007) 1175-1178.

⁴⁵ Doolan, K. J.; *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.

⁴⁶ Dressler, V. L. *et al.*; *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 334-338.

⁶⁸ Godbeer, W. G.; Swaine, D. J.; Goodarzi, F.; *Fuel* 73 (1994) 1291-1294.

⁶⁵ Geng, W. *et al.*; *Fuel* 86 (2007) 715-721.

carvão para a posterior determinação de halogênios. Cabe destacar que, para coque de petróleo existem poucos relatos na literatura com respeito à decomposição e subsequente determinação de halogênios.¹⁸⁵

Neste sentido, é importante destacar que os métodos de combustão em sistema fechado, como a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger, têm sido utilizados com sucesso para a decomposição de carvão, devido ao baixo teor de carbono residual (RCC) nos digeridos, bem como sua adequabilidade às técnicas de determinação.^{65,122,164} Ademais, os métodos oficiais propostos pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) recomendam a decomposição de carvão utilizando a bomba de combustão para posterior determinação de cloro e flúor.^{5,6} Entretanto, embora seja relevante, até o presente momento não há nenhum método proposto pela ASTM para a determinação de bromo e iodo em carvão e coque de petróleo.

As técnicas envolvendo combustão permitem a destruição completa da matriz orgânica devido às elevadas temperaturas atingidas durante o processo que são, geralmente, superiores a 1000 °C.^{21,59,82,102,147,167} Métodos como a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger apresentam algumas vantagens sobre os demais procedimentos como, por exemplo, menor tempo para a decomposição, baixo risco de contaminação, assim como a possibilidade da utilização de uma solução absorvedora mais adequada à técnica de determinação subsequente. Por outro lado, estes métodos apresentam algumas desvantagens como: *i*) baixa frequência analítica, pois somente uma amostra pode ser processada por vez, *ii*) dependendo do analito, a etapa de limpeza dos frascos, assim como a transferência do analito para a solução absorvedora são feitas manualmente, podendo não ser eficientes e, ainda, *iii*) no caso do frasco de Schöniger, a massa de

¹⁰⁴ Martinez-Tarazona, R.; Cardin, J. M.; *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.

¹²² Nadkarni, R. A.; Pond, D. M.; *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.

¹⁶⁴ Thomas, J. Jr.; Gluskoter, H. J.; *Anal. Chem.* 46 (1974) 1321-1323.

¹⁸⁵ Yun-Chuan, G. Y. *et al.*; *Chin. J. Anal. Chem.* 35 (2007) 1175-1178.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2361-02, 2002.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3761-96, 1996 (reapproved 2002).

²¹ Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; Knapp, G.; in: Arruda, M. A. Z. (Ed.); Trends in sample preparation; Nova Science Publishers: Hauppauge, 2006, pp. 73-114.

⁵⁹ Fujiwara, S.; Narasaki, H.; *Anal. Chem.* 40 (1968) 2031-2032.

⁸² Iyengar, G. V.; Subramanian, K. S.; Woittiez, J. R. W.; *Element analysis of biological samples - principles and practice*, CRC Press: Boca Raton, 1997, pp. 105, 114-119.

¹⁰² MacDonald, A. M. G.; *The oxygen flask method, advances in analytical chemistry and instrumentation*, John Willey and Sons: New York, 1965, pp. 75-116, 513.

¹⁴⁷ Selig, W.; Fluorine analysis of plastic-bonded explosives and plastics, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 234 (1968) 261-269.

¹⁶⁷ Truscott, E. D.; *Anal. Chem.* 42 (1970) 1657.

amostra é, normalmente, limitada em 50 mg (dependendo do volume do frasco).^{102,156,157}

Embora apresentem algumas desvantagens, existem diversas aplicações usando os métodos de decomposição com bomba de combustão e o frasco de Schöniger para a decomposição de carvão e subsequente determinação de halogênios.^{56,102,120,122,164} Contudo, estes procedimentos, geralmente, necessitam de até 1 h para a completa absorção do analito na solução absorvedora. Além disso, podem ocorrer riscos de perdas dos analitos que permanecem na fase gasosa quando o frasco de decomposição é aberto.^{120,141} Possivelmente, a aplicação de uma etapa de refluxo poderia minimizar estes riscos. Porém, estes sistemas de decomposição convencionais não permitem esta possibilidade.

Com o intuito de minimizar algumas desvantagens dos sistemas fechados de decomposição baseados na combustão das amostras, recentemente foi proposto o método de combustão iniciada por microondas (MIC).⁵⁵ Este método envolve a combustão em frasco de quartzo pressurizado com oxigênio e a ignição ocorre através da irradiação com microondas. O equipamento utilizado para este método é o mesmo usado, convencionalmente, para a decomposição por via úmida assistida por microondas. A única modificação feita no sistema é a inserção de um dispositivo de quartzo no interior do frasco de decomposição que serve como suporte para as amostras no processo de combustão. Este método de decomposição combina as vantagens das técnicas clássicas de combustão com as vantagens dos sistemas convencionais aquecidos através da radiação microondas.⁵⁵

Cabe destacar que, com a utilização deste sistema, podem ser decompostas simultaneamente até oito amostras o que aumenta, consideravelmente, a frequência analítica. Ademais, diferentemente, dos sistemas como a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger, a decomposição por MIC possibilita a aplicação de uma etapa adicional de refluxo

¹⁰² MacDonald, A. M. G.; *The oxygen flask method, advances in analytical chemistry and instrumentation*, John Wiley and Sons: New York, 1965, pp. 75-116, 513.

¹⁵⁶ Stoepler, M.; *Sampling and sample preparation*; Springer-Verlag: Berlin, 1997, pp. 192.

¹⁵⁷ Sulcek, Z.; Povondra, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press: Florida, 1989, pp. 62, 68, 138, 161, 282.

⁵⁶ Flores, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

¹²⁰ Moszynski, Z. K. A.; *J. Appl. Chem.* 5 (1955) 467-470.

¹²² Nadkarni, R. A.; Pond, D. M.; *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.

¹⁶⁴ Thomas, J. Jr.; Gluskóter, H. J.; *Anal. Chem.* 46 (1974) 1321-1323.

¹⁴¹ Ricks, J. E.; Fleenor, J. E.; Smith, H. R.; *Anal. Chim. Acta* 68 (1974) 480-483.

⁵⁵ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

sem a necessidade de alívio prévio da pressão interna dos frascos.^{21,113,119} Este aspecto pode ser particularmente importante no caso da determinação de halogênios, tendo em vista a necessidade de uma efetiva absorção dos analitos pela solução absorvedora. Todavia, a decomposição por MIC ainda não foi aplicada para a decomposição de carvão e coque de petróleo para a subsequente determinação de halogênios.

Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi demonstrar a aplicabilidade do procedimento proposto envolvendo a MIC para a decomposição de carvão e coque de petróleo para a posterior determinação de Br, Cl, F e I por cromatografia de íons (IC). Para avaliar a possibilidade de aplicação do procedimento proposto para outras técnicas, Br, Cl e I foram determinados, também, por ICP OES e ICP-MS, e F por ISE. O procedimento foi validado usando materiais de referência certificados (CRMs) de carvão e coque (para Br, Cl e F) e através de ensaios de recuperação (para I). Foram investigadas diferentes soluções absorvedoras para os analitos, assim como a necessidade de aplicação de uma etapa de refluxo após a etapa de combustão. O procedimento proposto foi comparado com os procedimentos de decomposição por via úmida, assim como, com procedimentos de extração utilizando diferentes soluções extratoras. Ainda, para avaliar a eficiência do processo de combustão foi determinado, também, o RCC nos digeridos.

Adicionalmente, devido à grande importância da determinação de iodo em alimentos, o mesmo procedimento por MIC foi utilizado para a decomposição de amostras de alimentos. Posteriormente à etapa de decomposição, foi feita a subsequente determinação de iodo por ICP-MS. A descrição completa deste método é apresentada no Anexo I.

²¹ Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; Knapp, G.; in: Arruda, M. A. Z. (Ed.); Trends in sample preparation; Nova Science Publishers: Hauppauge, 2006, pp. 73-114.

¹¹³ Mesko, M. F. *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

¹¹⁹ Moraes, D. P. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão bibliográfica está dividida em três partes principais. Na primeira delas, serão abordados alguns aspectos gerais sobre carvão e coque de petróleo e os problemas ocasionados pela presença de halogênios em sua constituição. Na segunda parte serão abordados os principais procedimentos empregados para o preparo de amostras e, principalmente, os métodos envolvendo combustão para posterior determinação de halogênios utilizando diferentes técnicas analíticas.

Na terceira e última parte, serão descritas as principais técnicas analíticas utilizadas para a determinação de halogênios, sendo dada maior atenção àquelas utilizadas para a execução deste trabalho. Adicionalmente, será feita uma descrição das metodologias oficiais para a determinação de halogênios em carvão e coque de petróleo.

2.1. Carvão mineral e coque de petróleo

2.1.1. Carvão mineral

O carvão mineral é um combustível fóssil, formado pela decomposição de restos de plantas acumuladas em pântanos, das quais são formadas as camadas de turfa. A elevação do nível das águas do mar ou o rebaixamento da terra, provocaram a depressão dessas camadas sob sedimentos marinhos, cujo peso comprimiu a turfa transformando-a, sob elevadas temperaturas, em carvão.¹⁴⁸

Os carvões podem ser classificados, de acordo com o seu conteúdo de carbono fixo, cuja proporção aumenta à medida que o minério se forma. Em ordem ascendente, os principais tipos são: linhito, é um carvão geologicamente novo, altamente reativo e, normalmente, com alto teor de umidade, inadequado para a siderurgia convencional; carvão sub-betuminoso, utilizado principalmente em estações geradoras; carvão betuminoso, o tipo mais comum e que, transformado freqüentemente em coque, tem amplo emprego industrial; antracito, um carvão de combustão lenta, geralmente, de uso doméstico.⁶²

Entretanto, além de apresentar carbono e hidrogênio em sua constituição, o carvão também apresenta, em menores proporções, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Ademais, de acordo com a sua formação geológica pode conter metais como níquel, vanádio, arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio e, ainda, outros elementos como fósforo e halogênios.^{65,66,99} A composição do carvão é determinada através da análise elementar, onde são estabelecidas as porcentagens de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Pode ser feita, também, uma análise aproximada, onde é fornecida uma estimativa empírica das quantidades de carbono fixo, umidade, cinzas, de materiais voláteis e poder calorífico.⁶²

O carvão é utilizado, principalmente, em indústrias siderúrgicas, em termoelétricas, em fábricas de cimento, na indústria de papel e celulose, etc. Todavia, a utilização em termoelétricas ou, industrial do carvão e de seus subprodutos é influenciada por sua constituição inorgânica. Os constituintes inorgânicos afetam estes processos sob diferentes aspectos e, também, podem

⁶² Garcia, R.; *Combustíveis e combustão industrial*, 2002, pp. 202.

⁶⁵ Geng, W. *et al.*; *Fuel* 86 (2007) 715-721.

⁶⁶ Geng, W. *et al.*; *Fuel* 87 (2008) 559-564.

⁹⁹ Lindahl, P. C.; Bishop, A. M.; *Fuel* 61 (1982) 658-662.

¹⁴⁸ Shreve, R. N.; Brink, J. A. Jr.; *Indústrias de processos químicos*, 1977, pp. 44-71.

estar relacionados com produção de efluentes com concentrações elevadas de metais e não-metals, bem como com a emissão de poluentes atmosféricos, destacando-se, principalmente, os halogênios.^{22,148,169,185}

2.1.2. Coque de petróleo

O coque de petróleo é um resíduo sólido carbonáceo originado do processamento térmico de frações pesadas do petróleo, que tem como principal característica o elevado teor de carbono.¹⁵⁴ Dependendo do processo usado, das condições de operação (principalmente da temperatura), e das propriedades da matéria-prima, podem ser obtidos diferentes tipos de coque. Todos são produzidos a partir do coque “verde” (do inglês, *green coke*), que é utilizado como combustível e contém hidrocarbonetos de peso molecular elevado, resultante do acúmulo de produtos de reações de carbonização incompletas.

Este produto é muito utilizado na indústria como combustível, na construção de ânodos para células eletrolíticas, como fonte de carbono para a produção de fósforo elementar, carvão de cálcio e carvão de silício, na produção de grafite, entre outras aplicações.⁶³ Para a produção de alumínio, o coque alcança seu mais alto valor pois, além de possuir grau ânodo, deve ser calcinado entre 980 e 1315 °C para ocorrer a redução do teor de matéria volátil até valores menores que 0,5%. Este coque é chamado de coque calcinado.

Nas refinarias, o coque depositado sobre os catalisadores durante os processos de refino não é recuperado e é utilizado como combustível. Dentre outras formas de obtenção, o coque pode ser produzido através de reações de craqueamento e polimerização, no processo de coqueamento aplicado ao resíduo de vácuo, em temperaturas de aproximadamente 480 a 500 °C.¹⁵⁴ As especificações gerais do coque compreendem proporções em torno de 85 a 95% de C, 0,5 a 1% de cinzas, cerca de 3% de S, 2 a 4% de água e 7 a 10% de matéria volátil. Após a calcinação, os teores de carbono, cinzas e matéria volátil são alterados para mais de 95%, 1 a 2% e 2 a 3%, respectivamente, além de mínima quantidade de água. A presença de halogênios, principalmente de cloreto, prejudica a qualidade do coque

²² Barman, B. N. *et al.*; *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.

¹⁴⁸ Shreve, R. N.; Brink, J. A. Jr.; *Indústrias de processos químicos*, 1977, pp. 44-71.

¹⁶⁹ Vassilev, S. V.; Vassileva, C. G.; *Fuel Process. Technol.* 48 (1996) 85-106.

¹⁸⁵ Yun-Chuan, G. Y. *et al.*; *Chin. J. Anal. Chem.* 35 (2007) 1175-1178

¹⁵⁴ Speight, J. G.; *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2002, pp. 351-353.

⁶³ Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining – technology and economics*, 4th edition, Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001, pp. 5-66, 37-66, 67-93.

por possibilitar a precipitação de sais nos tubos dos fornos e afetar as condições de processamento deste produto.

2.2. Decomposição de amostras

Até o presente momento, com exceção das técnicas que permitem a análise direta de sólidos, a maior parte das técnicas de determinação necessita que as amostras sejam preparadas na forma de solução. Neste contexto, dependendo da natureza da amostra, esta etapa pode ser considerada o “calcanhar de Aquiles” do método analítico.¹⁵⁰ Desta forma, é crescente o interesse no desenvolvimento de técnicas de preparo de amostras apropriadas às técnicas analíticas de detecção. Contudo, apesar do constante desenvolvimento da instrumentação analítica para a determinação de elementos-traço, a evolução dos sistemas de decomposição tem sido, relativamente, lenta.^{96,150} Apesar da extensa aplicação dos métodos convencionais baseados no aquecimento assistido por radiação microondas para muitas amostras, em casos mais específicos, o seu uso pode apresentar resultados não muito satisfatórios. Em geral, a estabilidade, relativamente elevada de alguns materiais orgânicos (por exemplo, carvão, coque, grafite, etc.), pode dificultar a completa decomposição da matriz destas amostras. Todavia, em muitas situações, além da dificuldade de decompor alguns tipos de materiais orgânicos pode existir, também, problemas com relação à adaptação do procedimento de decomposição ao analito de interesse, como no caso da determinação de halogênios. Com respeito a estes analitos, grande atenção deve ser destinada ao risco de perdas por volatilização durante o procedimento de decomposição.^{123,125} Infelizmente, nestas situações, os procedimentos de decomposição por via úmida podem não ser muito apropriados para a decomposição de amostras. Sob este aspecto, as técnicas de combustão podem ser consideradas como uma forma efetiva e conveniente de decomposição de materiais orgânicos.⁵⁶

¹⁵⁰ Sneddon, J. *et al.*; *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 1-14.

⁹⁶ Lamble, K. J.; Hill, S. J.; *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.

¹²³ Naozuka, J. *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 917-921.

¹²⁵ Narda, F.; Toniolo, R.; Bontempelli, G.; *Anal. Chim. Acta* 436 (2001) 245-252.

⁵⁶ Flores, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

As técnicas de combustão permitem a conversão de carbono e hidrogênio aos seus correspondentes produtos de oxidação. Considerando a elevada temperatura atingida durante o processo, praticamente todas as matrizes orgânicas podem ser decompostas nestas condições. Assim, pode ser esperado que ocorram menores problemas de interferências durante as determinações subseqüentes dos analitos.⁵⁶

De forma geral, as técnicas de decomposição podem ser agrupadas em grupos mais abrangentes, sendo a decomposição por via úmida e as técnicas de combustão as mais importantes, conforme mostrado na Tabela 1.⁸⁹

Tabela 1. Classificação dos procedimentos para decomposição de amostras orgânicas. (adaptado da referência 89)

Combustão	Via úmida
<i>Sistema aberto</i>	<i>Sistema aberto</i>
Via seca	Aquecimento convencional
Sistema à baixa temperatura com oxigênio excitado	Aquecimento com radiação microondas
Sistema de Wickbold	
<i>Sistema fechado</i>	<i>Sistema fechado</i>
Bomba de combustão	Aquecimento convencional
Frasco de combustão (Schöniger)	Aquecimento com radiação microondas
Combustão iniciada por microondas (MIC)	
<i>Sistema dinâmico</i>	<i>Sistemas em fluxo</i>
Trace-O-Mat®	Aquecimento convencional
	Aquecimento com radiação microondas

Nesta revisão, será dado maior destaque aos procedimentos de combustão, em especial aos métodos de combustão envolvendo o frasco de combustão de Schöniger e o sistema de bomba de combustão, em vista de sua maior similaridade com o procedimento apresentado neste trabalho. Maior atenção será dada, também, às técnicas de decomposição de carvão e coque de petróleo, principalmente, as que visam a subseqüente determinação de não-metals, mais especificamente para halogênios. Serão abordadas, ainda, as técnicas de decomposição por via úmida

⁵⁶ Flores, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁸⁹ Knapp, G.; *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 445-455.

com o propósito de comparar algumas características específicas com o método de combustão iniciada por microondas.

2.2.1. Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida em sistema aberto é amplamente difundida em análise elementar. Geralmente, ácido nítrico é utilizado como oxidante da matéria orgânica ou em combinação com outros como, por exemplo, ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Também pode ser utilizado juntamente com peróxido de hidrogênio, embora outros reagentes também possam ser utilizados.^{19,29,126} Pode ser feita também, a combinação de ácido nítrico com ácido fluorídrico para possibilitar a decomposição completa de matrizes orgânicas com elevado teor de sílica.^{29,108} A decomposição pode ser feita em frascos abertos ou fechados, usando fonte elétrica de aquecimento, como o clássico bloco digestor ou através da radiação microondas.^{100,108,127}

De maneira geral, os sistemas de decomposição em frascos abertos são mais susceptíveis a erros sistemáticos, especialmente aqueles relacionados à contaminação e perdas dos analitos. Contudo, as perdas são dependentes da forma de aquecimento e do tipo de evaporação (se parcial ou total).¹⁰⁰ A temperatura, relativamente, baixa atingida com o uso de HNO₃ à pressão atmosférica, proporciona uma baixa capacidade de oxidação e, nestas situações, torna-se necessária a utilização de outros ácidos ou de misturas ácidas as quais podem ocasionar algumas interferências nas técnicas espectrométricas de determinação.^{37,50,71} Entretanto, a decomposição por via úmida em sistema aberto proporciona maior frequência analítica, além de utilizar equipamentos e materiais, relativamente, baratos. Porém, este método apresenta algumas limitações relacionadas à eficiência de decomposição, aos níveis dos brancos e, ainda, com a concentração de ácido remanescente nos digeridos.

¹⁹ Barbosa, F. Jr. *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1000-1005.

²⁹ Bock, R.; *Handbook of decomposition methods in analytical chemistry*, Wiley: New York, 1979, pp. 195-204.

¹²⁶ Nóbrega, J. A. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 465-495.

¹⁰⁸ Matusiewicz, H.; *Wet digestion methods*, in: Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier: Amsterdam, 2003, pp.193-233.

¹⁰⁰ Link, D. D.; (Skip) Kingston, H. M.; *Anal. Chem.* 72 (2000) 2908-2913.

¹²⁷ Nóbrega, J. A. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1855-1876.

³⁷ Cabon, J. Y.; Le Bihan, A.; *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631.

⁵⁰ Evans, E. H.; Giglio, J. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 1-18.

⁷¹ Grotti, M.; Leardi, R.; Frache, R.; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1915-1924.

Neste contexto, a decomposição de amostras em sistema fechado vem sendo utilizada com o intuito de aumentar a eficiência de oxidação, assim como reduzir o tempo de decomposição. Embora a decomposição usando frascos fechados possa ser utilizada com aquecimento convencional, as aplicações mais recentes têm empregado o aquecimento através da radiação microondas devido ao, relativamente, menor tempo envolvido nesta etapa.^{86,149}

Os sistemas pressurizados, por via úmida e assistidos por radiação microondas, têm sido considerados o “estado da arte” na decomposição de amostras para a determinação de elementos-traço.¹⁷³ Estes sistemas têm sido utilizado com sucesso para a decomposição dos mais variados tipos de amostras.^{86,92,149}

Baseado na adequabilidade do HNO₃ às mais diferentes técnicas instrumentais e na elevada temperatura atingida em sistemas pressurizados, este ácido pode ser utilizado sem necessidade de misturá-lo a outros reagentes para a decomposição de muitos tipos de amostras orgânicas. A decomposição de amostras usando HNO₃, com temperaturas entre 220 e 250 °C (condições atingidas utilizando fornos de microondas comerciais), leva a um RCC, relativamente, baixo. Contudo, alguns estudos mostraram a necessidade de temperaturas mais elevadas (acima de 300 °C) para a completa destruição da matriz de algumas substâncias orgânicas.^{173,180,181} Porém, nestas condições extremas de reação, os frascos de decomposição de politetrafluoretileno (PTFE) ou outros polímeros similares, geralmente, não podem ser utilizados, sendo necessária a utilização de frascos de outros materiais.¹⁰⁸ Com respeito a este aspecto, foram propostos sistemas de alta pressão com a finalidade de alcançar valores de RCC mais baixos.^{30,50,57,74,86,106,107,173,175,180,181,187} Entretanto, dependendo do tipo de

⁸⁶ Kingston, H. M.; Jassie, L. B.; *Anal. Chem.* 58 (1986) 2534-2541.

¹⁴⁹ (Skip) Kingston, H. M.; Haswell, S. J. (Eds.); *Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications*, American Chemical Society: Washington, 1997, pp. 4-11, 55-65, 223-279.

¹⁷³ Wasilewska, M. *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1121-1125.

⁹² Korn, M. G. A. *et al.*; *Appl. Spectrosc. Rev.* 43 (2008) 67-92.

¹⁸⁰ Würfels, M.; Jackwerth, E.; Stoeppler, M.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 329 (1987) 459-461.

¹⁸¹ Würfels, M.; Jackwerth, E.; Stoeppler, M.; *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 1-16.

¹⁰⁸ Matusiewicz, H.; *Wet digestion methods*, in: Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier: Amsterdam, 2003, pp.193-233.

³⁰ Borowski, K. J.; Schoenfeld, C.; *Am. Lab.* 38 (2006) 26-30.

⁵⁰ Evans, E. H.; Giglio, J. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 1-18.

⁵⁷ Florian, D.; Knapp, G.; *Anal. Chem.* 73 (2001) 1515-1520.

⁷⁴ Han, H. B.; Kaiser, G.; Tölg, G.; *Anal. Chim. Acta* 134 (1982) 3-11.

¹⁰⁶ Matusiewicz, H.; *Anal. Chem.* 66 (1994) 751-755.

¹⁰⁷ Matusiewicz, H.; *Anal. Chem.* 71 (1999) 3145-3149.

¹⁷⁵ White, R. T.; Kettisch, P.; Kainrath, P.; *At. Spectrosc.* 19 (1998) 187-192.

¹⁸⁷ Zischka, M. *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 90-95.

amostra e do equipamento utilizado estas técnicas podem não ser apropriadas para a análise de rotina.

No caso da decomposição de carvão e coque, Chuan *et al.* utilizaram um sistema de alta pressão assistido por radiação microondas para a decomposição e posterior determinação de As, Br e I por ICP-MS.¹⁸⁵ Para a decomposição de 0,1 g de amostra foram utilizados frascos de PTFE, com 7 a 8 ml de HNO₃, 1 a 2 ml de HF e 2 ml de H₂O₂. As amostras foram aquecidas por, aproximadamente, 1 h a 200 °C, usando potência de 1000 W. Os resultados para As foram concordantes (acima de 95%) com os valores certificados dos CRMs utilizados. No caso das determinações de Br, as recuperações ficaram entre 88 e 107% e, para I, foram obtidas recuperações de 80 a 93%. Os limites de detecção obtidos nas determinações por ICP-MS para As, Br e I foram, respectivamente, 0,1, 5 e 0,15 µg l⁻¹. Cabe destacar que, embora os sistemas pressurizados assistidos por radiação microondas sejam bastante utilizados para a decomposição dos mais diversos tipos de amostras, não foram encontradas outras aplicações deste sistema para a decomposição de carvão e coque de petróleo para a subsequente determinação de halogênios.

2.2.2. Técnicas de combustão

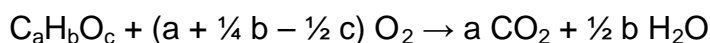
As técnicas de combustão, normalmente, envolvem a ação direta do oxigênio como oxidante da matéria orgânica. Nestes procedimentos, para o processo de oxidação e/ou pirólise da matéria orgânica, podem ser utilizados com fonte de oxigênio ou o próprio ar atmosférico ou, ainda, o oxigênio puro. Assim, quando o oxigênio comercial é utilizado, os riscos de contaminação são relativamente baixos, pois este reagente é considerado relativamente puro quanto às concentrações elementos-traço.⁸² Após a combustão, geralmente, os analitos estão presentes como compostos não voláteis ou como compostos gasosos ou volatilizados, e os produtos da combustão podem ser absorvidos em uma solução apropriada à técnica analítica de detecção.

¹⁸⁵ Yun-Chuan, G. Y. *et al.*; *Chin. J. Anal. Chem.* 35 (2007) 1175-1178.

⁸² Iyengar, G. V.; Subramanian, K. S.; Woittiez, J. R. W.; *Element analysis of biological samples - principles and practice*, CRC Press: Boca Raton, 1997, pp. 105, 114-119.

2.2.2.1. Aspectos gerais do processo de combustão

Na combustão, a reação química envolve, geralmente, dois componentes, o combustível e o oxidante. A combustão de uma substância orgânica é uma reação exotérmica complexa que resulta, principalmente, em CO₂ e H₂O. A reação de combustão em sistemas abertos permite a oxidação da matéria orgânica, se oxigênio for fornecido continuamente ao processo. Para sistemas fechados, em geral, a temperatura e a pressão resultantes são dependentes da massa de amostra, da disponibilidade de oxigênio (ou pressão de oxigênio), das dimensões do frasco de decomposição e da taxa de reação entre a matriz orgânica e o oxigênio. Para compostos contendo apenas carbono, hidrogênio e excesso de oxigênio, a reação pode ser descrita da seguinte forma:



Normalmente, a ignição é o ponto de partida para as reações de combustão convencionais. Este processo acontece quando a reação de oxidação é acelerada e os reagentes são rapidamente consumidos sendo, geralmente, acompanhada de uma intensa emissão de luz branca.²³

Em sistemas fechados, quando a energia liberada pela reação química excede a taxa que pode ser dissipada para as paredes do recipiente, a temperatura aumenta rapidamente e, conseqüentemente, a taxa de reação e a energia liberada também aumentam.^{138,139} Assim, a taxa de reação é acelerada indefinidamente, levando a uma rápida elevação da pressão e, então a uma rápida auto-aceleração da reação. Após o processo de ignição, a reação é mantida até que os reagentes sejam consumidos.

Diferentes formas de ignição têm sido utilizadas em sistemas fechados como, por exemplo, corrente elétrica, radiação infravermelha e, ainda, com o uso de chamas, sendo que esta última é feita manualmente.¹⁰⁸

No método com bomba de combustão, a ignição, normalmente, é feita através de corrente elétrica. No frasco de combustão de Schöniger, a ignição pode ser feita usando corrente elétrica ou com lâmpadas de infravermelho. Porém, neste

²³ Barnard, J. A.; Bradley, J. N.; *Flame and combustion*, 2nd ed, Chapman and Hall: New York, 1985, pp. 2-3, 163-176.

¹³⁸ Razus, D. *et al.*; *J. Hazard. Mater. B* 135 (2006) 58-65.

¹³⁹ Razus, D.; Movileanu, C.; Oancea, D.; *J. Hazard. Mater. A* 139 (2007) 1-8.

¹⁰⁸ Matusiewicz, H.; *Wet digestion methods*, in: Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier: Amsterdam, 2003, pp.193-233.

caso, é necessário que as paredes do frasco sejam transparentes à radiação ou tenham mínima absorção nesta faixa de comprimento de onda, como no caso do vidro ou do quartzo.

O procedimento de ignição mais simples é feito usando a ignição manual, embora apresente maior suscetibilidade a acidentes. Por outro lado, a MIC utiliza uma forma diferenciada para a ignição do processo. Neste caso, a radiação microondas é aplicada como fonte de aquecimento de uma reação exotérmica entre o papel filtro e uma solução de nitrato de amônio em uma atmosfera pressurizada com oxigênio. Estas condições proporcionam um aquecimento localizado do papel, levando à ignição. Semelhante ao processo de ignição usando radiação infravermelha, a ignição por radiação microondas evita o contato direto com fios metálicos, o que minimiza os riscos de contaminação ou perdas dos analitos por adsorção nestes materiais.²¹

2.2.2.2. Métodos de combustão usando frascos abertos e sistema dinâmico

A combustão em sistemas abertos tem sido extensivamente utilizada para a decomposição de amostras contendo elevadas concentrações de carbono. Provavelmente, o sistema mais utilizado seja a combustão por via seca em forno mufla. Este sistema consiste basicamente em aquecer a amostra à temperaturas de, aproximadamente, 500 °C em um cadinho. Entretanto, embora este procedimento seja bastante utilizado, podem ocorrer riscos de contaminação e perdas dos analitos.^{54,91,121} Com a finalidade de minimizar algumas desvantagens da utilização dos sistemas abertos de combustão, têm sido propostos outros sistemas de decomposição.^{72,103} Neste sentido, o sistema de combustão à baixa temperatura com oxigênio excitado (LTA) e o sistema de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio apresentam algumas características específicas para o avanço dos sistemas abertos de decomposição.^{31,48,49,52,137,176,177}

²¹ Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; Knapp, G.; in: Arruda, M. A. Z. (Ed.); Trends in sample preparation; Nova Science Publishers: Hauppauge, 2006, pp. 73-114.

⁵⁴ Fecher, P.; Ruhnke, G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 787-791.

⁹¹ Koh, S. *et al.*; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239 (1999) 591-594.

¹²¹ Nadkarni, R. A.; *Anal. Chem.* 52 (1980) 929-935.

⁷² Gu, F.; Marchetti, A. A.; Straume, T.; *Analyst* 122 (1997) 535-537.

¹⁰³ Marchetti, A. A. *et al.*; *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 123 (1997) 352-355.

³¹ Brenna, J. T.; Morrison, G. H.; *Anal. Chem.* 56 (1984) 2791-2797.

⁴⁸ Erber, D.; Cammann, K.; Roth, J.; *J. AOAC Int.* 80 (1997) 1084-1090.

⁴⁹ Erber, D. *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 420-425.

⁵² Fabry, J.; *Analisis* 20 (1992) M18-M20.

¹³⁷ Raptis, E.; Knapp, G.; Schalk, A. P.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487.

¹⁷⁶ Wickbold, R.; *Ang. Chem.* 64 (1952) 133-135.

¹⁷⁷ Williams, E. V.; *Analyst* 107 (1982) 1006-1013.

O método de combustão de Wickbold, em especial, é bastante adequado para o processamento de amostras líquidas combustíveis, tais como os produtos derivados de refino do petróleo, os quais são de difícil decomposição por outras técnicas. Similar a estes métodos de combustão, a decomposição em sistema dinâmico (Trace-O-Mat) foi proposto com o objetivo de minimizar perdas dos analitos.^{64,74,90,137} Este método utiliza um sistema de resfriamento bastante efetivo, geralmente com nitrogênio líquido, para a prevenção de perdas dos compostos voláteis. Entretanto, mesmo apresentando algumas vantagens, este sistema não tem sido utilizado para análise de rotina devido à baixa frequência analítica, assim como à necessidade de supervisão constante do operador.⁵⁶

2.2.2.3. Métodos de combustão em sistemas fechados

Os sistemas fechados de combustão compreendem basicamente dois métodos, a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger. Porém, apesar das vantagens apresentadas por estes sistemas, as publicações utilizando estes métodos são, relativamente, poucas nos últimos anos. Este fato pode ser atribuído aos recentes melhoramentos feitos nos sistemas de decomposição por via úmida usando frascos fechados resistentes a pressões elevadas, os quais podem ser aplicados para a decomposição de diversos tipos de amostras, apresentando algumas vantagens quando comparadas a outros métodos. Entretanto, embora a decomposição por via úmida apresente algumas vantagens, ainda são necessários alguns melhoramentos nestes sistemas, principalmente, para a subsequente determinação de não-metals, bem como para a decomposição de alguns materiais como a grafita, carvão e coque de petróleo. Especialmente para este tipo de amostra, os métodos de combustão em recipientes fechados como a bomba de combustão, frasco de Schöniger, ou MIC são mais apropriados para a obtenção de RCC mais baixos em um tempo, relativamente, curto.⁵⁶

⁶⁴ Gélinas, Y.; Krushevska, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

⁷⁴ Han, H. B.; Kaiser, G.; Tölg, G.; *Anal. Chim. Acta* 134 (1982) 3-11.

⁹⁰ Knapp, G. *et al.*; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 97-103.

¹³⁷ Raptis, E.; Knapp, G.; Schalk, A. P.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487.

⁵⁶ Flores, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

2.2.2.3.1. Bomba de combustão

Neste sistema, bastante similar à bomba calorimétrica, as amostras são decompostas dentro de uma bomba de aço na presença de excesso de oxigênio e os produtos gasosos gerados no processo de combustão são absorvidos em uma solução apropriada. Na Figura 1 são mostradas as principais partes que constituem a bomba de combustão.

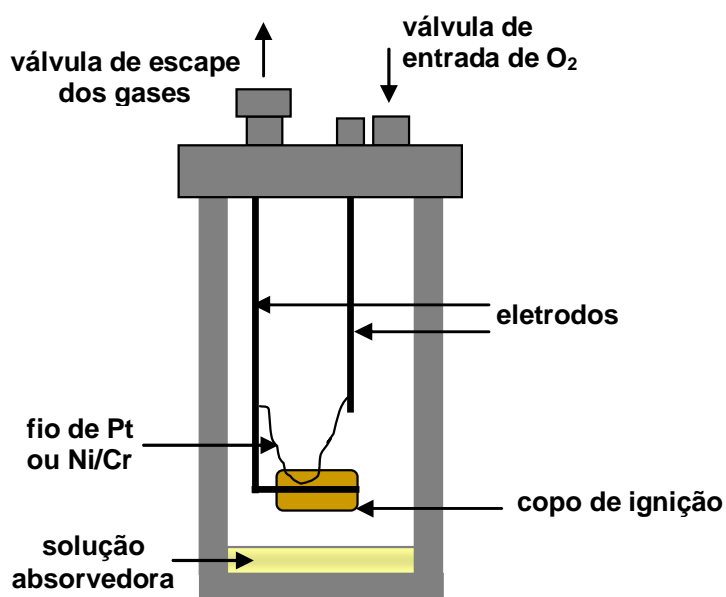


Figura 1. Bomba de combustão (adaptado da ref. 21).

As amostras são preparadas na forma de comprimidos e posicionadas no copo de ignição que fica em contato com dois eletrodos de platina para a subsequente ignição. Ao recipiente de decomposição, geralmente, com volume de 300 ml, é adicionado de 5 a 10 ml de uma solução apropriada para a absorção dos analitos. Posteriormente, a bomba é fechada e preenchida com oxigênio, com pressões que variam de 20 a 30 atm. Assim, a ignição é feita através do contato elétrico dos eletrodos de platina com a amostra. De forma geral, a decomposição da matéria orgânica é bastante efetiva e o processo ocorre em poucos minutos.

O sistema é, normalmente, submerso em água,^{43,45,51,61,99,104,140,151} ou em banho de gelo para acelerar a etapa de resfriamento.²⁵ Após, o sistema é aberto e a solução absorvedora é levada para a subsequente etapa de determinação. Em alguns casos, são utilizados auxiliares de combustão para melhorar a eficiência do processo. Alguns autores utilizaram substâncias como álcool, alcanos,^{60,61,124,140,151} óleos¹²² e parafina^{25,151} com este objetivo. Este sistema possibilita a combustão de massas de amostras relativamente elevadas (em geral, superiores a 500 mg) e um tempo de decomposição de aproximadamente 30 min, considerando a etapa de resfriamento.

Problemas de contaminação durante a decomposição usando bomba de combustão foram relatados por alguns autores, principalmente, no caso da determinação de elementos-traço metálicos. Estes problemas foram relacionados com a contaminação devido às partes metálicas do recipiente de decomposição, principalmente, quando ácidos concentrados foram utilizados. Para minimizar estes riscos, alguns materiais como quartzo ou sílica fundida, foram propostos para o revestimento das paredes internas do recipiente e/ou do compartimento onde a amostra fica localizada.^{25,43,51,99,124}

Este sistema apresenta como desvantagens a baixa eficiência na etapa de limpeza que não é automatizada e, muitas vezes, é feita manualmente.^{25,39,95} Outra desvantagem, é a baixa frequência analítica, pois somente uma amostra pode ser queimada por vez. Contudo, os valores encontrados para RCC são extremamente baixos quando comparados aos sistemas de decomposição de amostras por via úmida. Este método foi utilizado para a decomposição de amostras como óleos lubrificantes, amostras biológicas, alimentos, polímeros, sedimentos e efluentes.^{25,39,43,45,51,60,61,95,98,99,104,117,122,140,151,162,174} Ademais, este método,

⁴³ Cortes-Pena, M. A. *et al.*; *Waste Manage. Res.* 20 (2002) 302-307.

⁴⁵ Doolan, K. J.; *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.

⁵¹ Fabbri, D.; Locatelli, C.; Tarabusi, S.; *Chromatographia* 53 (2001) 119-121.

⁶¹ Fung, Y. S.; Dao, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.

⁹⁹ Lindahl, P. C.; Bishop, A. M.; *Fuel* 61 (1982) 658-662.

¹⁰⁴ Martinez-Tarazona, R.; Cardin, J. M.; *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.

¹⁴⁰ Reagen, W. K. *et al.*; *J. Occup. Environ. Hyg.* 1 (2004) 559-569.

¹⁵¹ Souza, G. B. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2195-2201.

²⁵ Belevi, H.; Mönch, H.; *Analisis* 28 (2000) 988-994.

⁶⁰ Fung, Y. S.; Dao, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 334 (1996) 51-56.

¹²⁴ Narasaki, H.; *Anal. Chem.* 57 (1985) 2481-2486.

¹²² Nadkarni, R. A.; Pond, D. M.; *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.

³⁹ Carter, R. J.; Rajendram, V. S.; *Sci. Total Environ.* 125 (1992) 33-38.

⁹⁵ Lambert, D. F.; Turoczy, N. J.; *Anal. Chim. Acta* 408 (2000) 97-102.

⁹⁸ Li, D.; *Spectrosc. Spect. Anal.* 23 (2003) 979-981.

¹¹⁷ Mills, J. C.; *Anal. Chim. Acta* 183 (1986) 231-238.

¹⁶² Takeda, K.; Arikawa, Y.; *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

¹⁷⁴ Watanabe, N. *et al.*; *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 5 (2003) 69-76.

também, foi utilizado para a decomposição de combustíveis, petróleos e carvão.^{2,25,39,43,45,51,60,61,95,98,99,104,117,122,140,151,162,164,174} Muitas aplicações estão relacionadas com a subsequente determinação de não-metals, em particular, para halogênios^{25,43,45,60,61,104,122,140,151} e enxofre.^{25,43,51,60,61,122,151,174} Outros elementos, também, foram determinados após a decomposição das amostras por bomba de combustão, como As,^{98,124} Se,^{95,124} P,^{60,61,151} metais alcalinos e alcalinos terrosos,¹⁵¹ metais de transição^{99,151} e, ainda, elementos terras raras.¹⁶² De acordo com alguns autores, especialmente no caso da utilização deste método de decomposição para a subsequente determinação de halogênios, para evitar perdas destes analitos, geralmente, são esperados de 10 a 30 min para o alívio da pressão interna da bomba.^{25,61,104,140,174}

Contudo, tendo em vista a grande dificuldade de decomposição usando outros métodos, a decomposição com bomba de combustão foi aplicada, especialmente, para a decomposição de carvão.^{45,98,99,104,122} Ademais, embora o método de bomba de combustão não seja um desenvolvimento recente, ainda são descritas diversas aplicações utilizando este sistema, principalmente, para a subsequente determinação de não-metals.^{43,51,95,125,140,151,162,174}

2.2.2.3.2. Frasco de combustão de Schöniger

O procedimento de combustão em frascos fechados foi baseado no trabalho pioneiro proposto por Berthelot e Hempel.⁷⁸ Em 1955, Schöniger¹⁴⁵ desenvolveu o sistema em micro-escala e este método tem sido utilizado para diversas

² Al-Ammar, A.; Reitznerová, E.; Barnes, R. M.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 479-482.

²⁵ Belevi, H.; Mönch, H.; *Analisis* 28 (2000) 988-994.

³⁹ Carter, R. J.; Rajendram, V. S.; *Sci. Total Environ.* 125 (1992) 33-38.

⁴³ Cortes-Pena, M. A. *et al.*; *Waste Manage. Res.* 20 (2002) 302-307.

⁴⁵ Doolan, K. J.; *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.

⁵¹ Fabbri, D.; Locatelli, C.; Tarabusi, S.; *Chromatographia* 53 (2001) 119-121.

⁶⁰ Fung, Y. S.; Dao, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 334 (1996) 51-56.

⁶¹ Fung, Y. S.; Dao, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.

⁹⁵ Lambert, D. F.; Turoczy, N. J.; *Anal. Chim. Acta* 408 (2000) 97-102.

⁹⁸ Li, D.; *Spectrosc. Spect. Anal.* 23 (2003) 979-981.

⁹⁹ Lindahl, P. C.; Bishop, A. M.; *Fuel* 61 (1982) 658-662.

¹⁰⁴ Martinez-Tarazona, R.; Cardin, J. M.; *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.

¹¹⁷ Mills, J. C.; *Anal. Chim. Acta* 183 (1986) 231-238.

¹²² Nadkarni, R. A.; Pond, D. M.; *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.

¹⁴⁰ Reagen, W. K. *et al.*; *J. Occup. Environ. Hyg.* 1 (2004) 559-569.

¹⁵¹ Souza, G. B. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2195-2201.

¹⁶² Takeda, K.; Arikawa, Y.; *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

¹⁶⁴ Thomas, J. Jr.; Gluskoter, H. J.; *Anal. Chem.* 46 (1974) 1321-1323.

¹⁷⁴ Watanabe, N. *et al.*; *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 5 (2003) 69-76.

¹²⁴ Narasaki, H.; *Anal. Chem.* 57 (1985) 2481-2486.

¹²⁵ Narda, F.; Toniolo, R.; Bontempelli, G.; *Anal. Chim. Acta* 436 (2001) 245-252.

⁷⁸ Hempel, W.; *Ang. Chem.* 5 (1892) 389-393.

¹⁴⁵ Schöniger, W.; *Mikrochim. Acta* 43 (1955) 123-129.

aplicações.¹⁰² As principais partes do sistema de decomposição são mostradas na Figura 2.

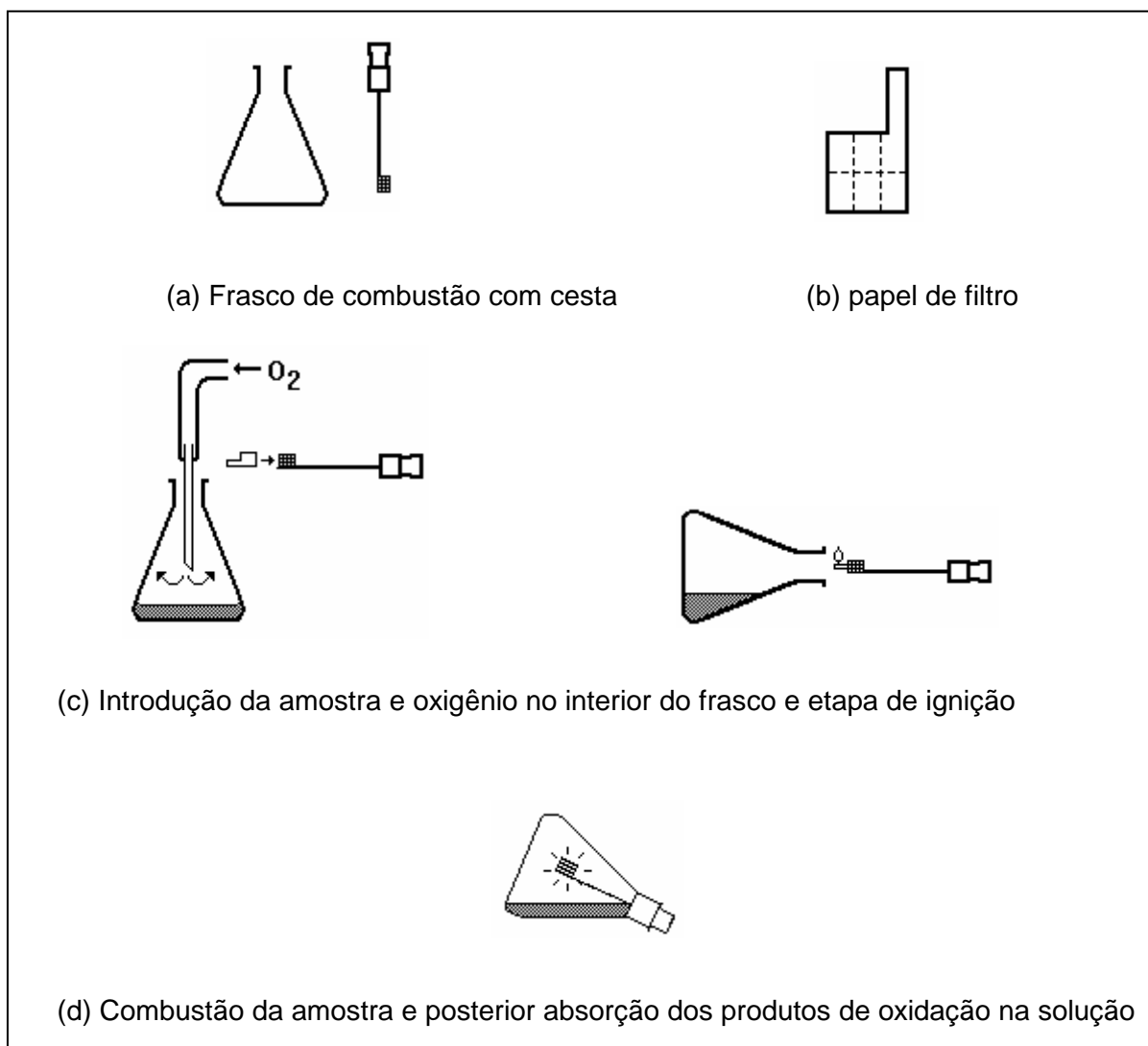


Figura 2. Etapas envolvidas no procedimento de combustão com frasco de Schöniger.¹⁰²

Nesta método, a amostra é envolvida com papel (geralmente, é usado papel filtro contendo baixo teor de cinzas) e posicionada em um suporte de platina suspensa na tampa do frasco de decomposição (Fig. 2). O frasco de decomposição é preenchido com oxigênio à pressão atmosférica e o suporte de platina, contendo a amostra, é inserido dentro do frasco (normalmente, na forma de um erlenmeyer). A massa de amostra é limitada pelo volume do frasco de decomposição onde, geralmente, massas inferiores a 100 mg são decompostas em frascos com volume

¹⁰² MacDonald, A. M. G.; *The oxygen flask method, advances in analytical chemistry and instrumentation*, John Willey and Sons: New York, 1965, pp. 75-116, 513.

de 1000 ml. Para alguns tipos de amostras foram utilizadas cápsulas de polietileno, metilcelulose e de gelatina em substituição ao papel de filtro.¹⁰²

A maior parte das aplicações deste sistema utiliza frascos de decomposição com volumes que variam de 200 a 1000 ml, embora também possam ser usados frascos com volumes de 2, 5 e 10 l.^{44, 97,155}

O processo de ignição pode ser feito através de corrente elétrica ou com radiação infravermelha. Contudo, a forma mais simples de dar ignição ao processo é feita manualmente, anteriormente à introdução do suporte no frasco de decomposição. Após cessado o processo de combustão, o frasco pode ser agitado manualmente para facilitar a lixiviação/absorção dos analitos na solução.

Diferentemente da bomba de combustão, a massa de amostra que pode ser queimada no frasco de combustão de Schöniger é, relativamente, pequena, podendo ocasionar problemas para as determinações de alguns analitos presentes em baixas concentrações nas amostras. Ademais, algumas fontes de contaminação podem estar relacionadas com o tipo de papel utilizado para envolver a amostra, assim como para a utilização de cápsulas de metilcelulose ou de gelatina.¹³⁰ Este método possibilita a decomposição de uma amostra por vez, necessitando da atenção contínua do operador. Em contrapartida, este sistema de decomposição utiliza materiais de vidro, relativamente, simples e baratos, possibilitando uma efetiva oxidação da matéria orgânica. O frasco de combustão de Schöniger ainda é comercializado e este método tem sido aplicado para a decomposição de diferentes tipos de amostras. Muitas aplicações deste método têm sido para subsequente determinação de não-metals, principalmente, para halogênios.

Após a decomposição com este sistema, flúor foi determinado em amostras biológicas,^{172,183} carvão,⁶⁵ compostos orgânicos fluorados⁵⁶ e plantas.⁷³ Aplicações para subsequente determinação de Br em compostos orgânicos^{1,35,83,136,166}

¹⁰² MacDonald, A. M. G.; *The oxygen flask method, advances in analytical chemistry and instrumentation*, John Willey and Sons: New York, 1965, pp. 75-116, 513.

⁴⁴ Dermelj, M. *et al.*; *Analyst* 117 (1992) 443-446.

⁹⁷ Lau, O-W.; Lam, L.; Luk, S-F.; *Talanta* 51 (2000) 1009-1018.

¹⁵⁵ Stibilj, V. *et al.*; *J. Chromatogr. A* 668 (1994) 449-453.

¹³⁰ Osborne, B. G.; Willis, K. H.; *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.

¹⁷² Wang, J. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.

¹⁸³ Yang, S.; Fu, S.; Wang, M.; *Anal. Chem.* 63 (1991) 2970-2973.

⁶⁵ Geng, W. *et al.*; *Fuel* 86 (2007) 715-721.

⁵⁶ Flores, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁷³ Gustafsson, L.; Njenga, L. W.; *Anal. Chim. Acta* 212 (1988) 133-143.

¹ Al-Abachi, M. Q.; Salih, E. S.; *Analyst* 112 (1987) 485-488.

³⁵ Burns, D. T.; Maitin, B. K.; *Analyst* 108 (1983) 452-456.

⁸³ Jain, A.; Verma, A.; Verma, K. K.; *Talanta* 37 (1990) 595-598.

¹³⁶ Quinn, A. M. *et al.*; *J. Chromatogr. A* 370 (1986) 203-205.

¹⁶⁶ Toniolo, R. *et al.*; *J. Chromatogr. A* 662 (1994) 185-190.

e polímeros¹⁴ foram relatadas. Cloro foi determinado em digeridos de material biológico,¹³⁰ biomassa,⁵⁸ compostos orgânicos^{1,35,134,136,166} e polímeros.^{14,34} Combustão de amostras biológicas,^{88,128,146,183} compostos orgânicos^{35,80} e urina liofilizada⁴⁴ foram feitas para a posterior determinação de iodo.

Enxofre,^{66,136} fósforo^{28,134,166} e selênio^{97,155,158} são outros elementos comumente determinados em matrizes orgânicas, após a combustão em frasco de Schöniger. Também podem ser citadas aplicações deste sistema de decomposição para a subsequente determinação de As,¹¹⁴ Bi⁷⁷ e metais de transição.³⁸

Em muitos casos, para aumentar a eficiência do processo de combustão, alguns autores recomendam a utilização de auxiliares de combustão como, por exemplo, o ácido benzóico e solventes orgânicos.⁵⁶ Posteriormente ao processo de combustão, para muitos analitos, melhores recuperações foram obtidas quando o frasco de decomposição foi aberto em tempos que variaram de 10 a 60 min. Ademais, foi relatado, também, que melhores recuperações foram obtidas quando o frasco de decomposição foi agitado antes de ser aberto.^{1,65,77}

As principais aplicações deste sistema de decomposição foram encontradas para amostras biológicas,^{44,69,88,128,146,158,172,183} compostos orgânicos,^{38,134,136,166} plantas^{73,97} e compostos halogenados.^{1,35,80,83} Todavia, diferentemente das aplicações usando bomba de combustão, somente três aplicações deste sistema foram encontradas para a decomposição de carvão.^{40,65,66}

¹⁴ Anthony, L. J.; Prescott, B. E.; *J. Chromatogr.* 264 (1983) 405-413.

¹³⁰ Osborne, B. G.; Willis, K. H.; *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.

⁵⁸ Friedl, A. et al.; *Anal. Chim. Acta* 544 (2005) 191-198.

¹ Al-Abachi, M. Q.; Salih, E. S.; *Analyst* 112 (1987) 485-488.

³⁵ Burns, D. T.; Maitin, B. K.; *Analyst* 108 (1983) 452-456.

¹³⁴ Pietrogrande, A.; Zancato, M.; *Talanta* 35 (1988) 664-666.

³⁴ Burfield, D. R.; Ng, S.; *J. Chem. Educ.* 61 (1984) 917.

⁸⁸ Knapp, G. et al.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.

¹²⁸ Nogueira, A. R. A. et al.; *Anal. Sci.* 14 (1998) 559-564.

¹⁴⁶ Schramel, P.; Hasse, S.; *Mikrochim. Acta* 116 (1994) 205-209.

¹⁸³ Yang, S.; Fu, S.; *Anal. Chem.* 63 (1991) 2970-2973.

⁸⁰ Hilp, M.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 184-191.

⁴⁴ Dermelj, M. et al.; *Analyst* 117 (1992) 443-446.

⁶⁶ Geng, W. et al.; *Fuel* 87 (2008) 559-564.

²⁸ Binkowski, J.; Rutkowski, P.; *Mikrochim. Acta* 1 (1986) 245-247.

⁹⁷ Lau, O-W.; Lam, L.; Luk, S-F.; *Talanta* 51 (2000) 1009-1018.

¹⁵⁵ Stibilj, V. et al.; *J. Chromatogr. A* 668 (1994) 449-453.

¹⁵⁸ Sun, Y.; Li, H.; *Analyst* 125 (2000) 2326-2329.

¹¹⁴ Metelka, R.; Slavikova, S.; Vytras, K.; *Talanta* 58 (2002) 147-151.

⁷⁷ Hassan, H. N. A.; Hassouna, M. E. M.; Gawargiy, Y. A.; *Talanta* 35 (1988) 311-313.

³⁸ Campiglio, A.; *Microchem. J.* 55 (1997) 375-381.

⁵⁶ Flores, E. M. M. et al.; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁶⁵ Geng, W. et al.; *Fuel* 86 (2007) 715-721.

⁶⁹ Gomez, M. et al.; *Analyst* 115 (1990) 553-557.

¹⁷² Wang, J. et al.; *Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.

⁷³ Gustafsson, L.; Njenga, L. W.; *Anal. Chim. Acta* 212 (1988) 133-143.

⁸³ Jain, A.; Verma, A.; Verma, K. K.; *Talanta* 37 (1990) 595-598.

2.2.2.3.3. Soluções absorvedoras usadas nos métodos de decomposição com bomba de combustão e frasco de combustão de Schöniger

Um aspecto importante, relacionado às técnicas de combustão, é a solução utilizada para absorver os analitos. Após a combustão, os analitos devem ser quantitativamente retidos em uma solução, previamente, à determinação. Contudo, em geral, não existe uma solução absorvedora única, que possa ser utilizada para reter os analitos. A escolha da solução está relacionada com o tipo de analito, bem como com a adequabilidade com a técnica de determinação a ser utilizada. Como muitas aplicações utilizando bomba de combustão e o frasco de Schöniger são para a subsequente determinação de halogênios, algumas soluções utilizadas para estes elementos serão mencionadas.

Para a absorção de flúor, diferentes soluções têm sido utilizadas. Contudo, água ou soluções de carbonato^{60,61,65,66,122} têm sido as mais utilizadas para esta finalidade, embora soluções alcalinas também tenham sido adequadas, principalmente, devido à facilidade de adaptação às técnicas de determinação utilizadas para F. Podem ser utilizadas, também, soluções tampão de ajuste iônico¹⁷² ou tampão de citrato^{69,73} quando a determinação de flúor for feita por ISE.

Para cloro, as soluções utilizadas são, geralmente, peróxido de hidrogênio diluído em água^{58,134,166,174} ou soluções de carbonato/bicarbonato de sódio ou potássio.^{43,60,61} Em outro trabalho, estas soluções, também, foram usadas de forma combinada.¹ Alguns autores propuseram o uso de sulfato de hidrazina,^{35,136} entretanto, bons resultados foram obtidos usando somente água como solução absorvedora para Cl.^{14,122,130} De um modo geral, para absorver bromo, as soluções utilizadas são similares às utilizadas para absorver Cl, como por exemplo, as soluções alcalinas ou carbonatos.^{1,14,35,43,60,61,136,166}

⁴⁰ Chakrabarti, J. N.; *Fuel* 53 (1974) 108-109.

⁶⁰ Fung, Y. S.; Dao, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 334 (1996) 51-56.

⁶¹ Fung, Y. S.; Dao, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.

¹²² Nadkarni, R. A.; Pond, D. M.; *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.

¹⁷² Wang, J. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.

⁶⁹ Gomez, M. *et al.*; *Analyst* 115 (1990) 553-557.

⁷³ Gustafsson, L.; Njenga, L. W.; *Anal. Chim. Acta* 212 (1988) 133-143.

⁵⁸ Friedl, A. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 544 (2005) 191-198.

¹³⁴ Pietrogrande, A.; Zancato, M.; *Talanta* 35 (1988) 664-666.

¹⁶⁶ Toniolo, R. *et al.*; *J. Chromatogr. A* 662 (1994) 185-190.

¹⁷⁴ Watanabe, N. *et al.*; *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 5 (2003) 69-76.

⁴³ Cortes-Pena, M. A. *et al.*; *Waste Manage. Res.* 20 (2002) 302-307.

¹ Al-Abachi, M. Q.; Salih, E. S.; *Analyst* 112 (1987) 485-488.

³⁵ Burns, D. T.; Maitin, B. K.; *Analyst* 108 (1983) 452-456.

¹³⁶ Quinn, A. M. *et al.*; *J. Chromatogr. A* 370 (1986) 203-205.

¹⁴ Anthony, L. J.; Prescott, B. E.; *J. Chromatogr.* 264 (1983) 405-413.

¹³⁰ Osborne, B. G.; Willis, K. H.; *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.

¹ Al-Abachi, M. Q.; Salih, E. S.; *Analyst* 112 (1987) 485-488.

Para a obtenção de recuperações quantitativas para iodo, soluções alcalinas têm sido usadas. Todavia, podem ser usadas, também, soluções de hidróxido de sódio, formiato de sódio e carbonato/bicarbonato de sódio ou potássio.^{35,61,128,146,183} Por outro lado, H₂SO₄ diluído foi utilizado para a absorção de iodo após a combustão de urina liofilizada.⁴⁴ Alguns autores optaram por utilizar soluções de hidróxido de tetrametilamônio ou aminas ternárias (CFA-C) para absorver iodo. Estas soluções, especialmente as CFA-C, possibilitam a estabilização do iodo dissolvido na fase líquida. Utilizando estas soluções, os autores obtiveram valores mais baixos para o desvio padrão relativo (RSD) quando comparados com o uso de soluções de NaOH.⁶⁴

As técnicas de combustão também têm sido utilizadas para a subsequente determinação de fósforo e enxofre. No caso do enxofre, de um modo geral, as soluções usadas para absorver Br e Cl, também se mostraram apropriadas para absorver enxofre.^{25,66,136,174} Bons resultados também foram obtidos quando água foi utilizada como solução absorvedora para este analito.^{56,122} Para fósforo, geralmente, são utilizadas soluções oxidantes contendo HNO₃ ou H₂O₂.^{56,61,134,166}

Embora as técnicas de combustão não sejam correntemente utilizadas para a posterior determinação de metais, alguns autores relataram a obtenção de bons resultados quando HNO₃ diluído foi utilizada como solução absorvedora.^{38,99,151} Contudo, no caso do método de bomba de combustão, quando concentrações mais elevadas de HNO₃ são necessárias (por exemplo, acima de 1,4 mol l⁻¹), uma proteção interna de vidro ou de quartzo deve ser utilizada para minimizar os riscos de contaminação pelas partes metálicas da bomba.⁹⁹

³⁵ Burns, D. T.; Maitin, B. K.; *Analyst* 108 (1983) 452-456.

⁴³ Cortes-Pena, M. A. *et al.*; *Waste Manage. Res.* 20 (2002) 302-307.

⁶⁰ Fung, Y. S.; Dao, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 334 (1996) 51-56.

⁶¹ Fung, Y. S.; Dao, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.

¹³⁶ Quinn, A. M. *et al.*; *J. Chromatogr. A* 370 (1986) 203-205.

¹⁶⁶ Toniolo, R. *et al.*; *J. Chromatogr. A* 662 (1994) 185-190.

¹²⁸ Nogueira, A. R. A. *et al.*; *Anal. Sci.* 14 (1998) 559-564.

¹⁴⁶ Schramel, P.; Hasse, S.; *Mikrochim. Acta* 116 (1994) 205-209.

¹⁸³ Yang, S.; Fu, S.; Wang, M.; *Anal. Chem.* 63 (1991) 2970-2973.

⁴⁴ Dermelj, M. *et al.*; *Analyst* 117 (1992) 443-446.

⁶⁴ Gélinas, Y.; Krushevska, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

²⁵ Belevi, H.; Mönch, H.; *Analisis* 28 (2000) 988-994.

⁶⁶ Geng, W. *et al.*; *Fuel* 87 (2008) 559-564.

¹⁷⁴ Watanabe, N. *et al.*; *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 5 (2003) 69-76.

⁵⁶ Flores, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

¹³⁴ Pietrogrande, A.; Zancato, M.; *Talanta* 35 (1988) 664-666.

³⁸ Campiglio, A.; *Microchem. J.* 55 (1997) 375-381.

⁹⁹ Lindahl, P. C.; Bishop, A. M.; *Fuel* 61 (1982) 658-662.

¹⁵¹ Souza, G. B. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2195-2201.

2.2.2.3.4. Combustão iniciada por microondas

A combustão iniciada por microondas foi proposta com o objetivo de associar as vantagens da decomposição por via úmida com aquecimento por radiação microondas e da combustão em sistemas fechados, como a bomba de combustão e frasco de combustão de Schöniger.^{20,55} As principais características da combinação destes métodos podem ser resumidas da seguinte forma:



- | | |
|----------------------------|---|
| ✓ Baixos valores de branco | ✓ Baixos valores de RCC |
| ✓ Economia de tempo | ✓ Elevada massa de amostra |
| ✓ Materiais inertes | ✓ Adequabilidade à determinação de não-metals |
| ✓ Frascos de alta pressão | ✓ Mínimo volume de reagentes |

De forma geral, a MIC envolve a decomposição de amostras orgânicas em frascos fechados pressurizados com oxigênio, onde a etapa de ignição é feita através da radiação microondas. Após a combustão, os analitos são absorvidos em uma solução apropriada e uma etapa de refluxo pode ser aplicada, quando necessário, para garantir a recuperação quantitativa dos analitos. Este método foi adaptado para um forno de microondas originalmente desenvolvido para decomposição por via úmida em sistema fechado.⁵⁵ Neste caso, frascos de quartzo, bem como um sistema de controle de pressão e temperatura, são utilizados sem necessidade de modificações do sistema original. Assim, para o procedimento de combustão, um dispositivo de quartzo é inserido no interior do frasco de decomposição e este serve tanto como suporte para a amostra, como para proteção da capa de PTFE. Os detalhes do sistema de decomposição por MIC são mostrados na Figura 3.

²⁰ Barin, J. S.; Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica (PPGCTF), UFSM, Santa Maria-RS, 2003.

⁵⁵ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

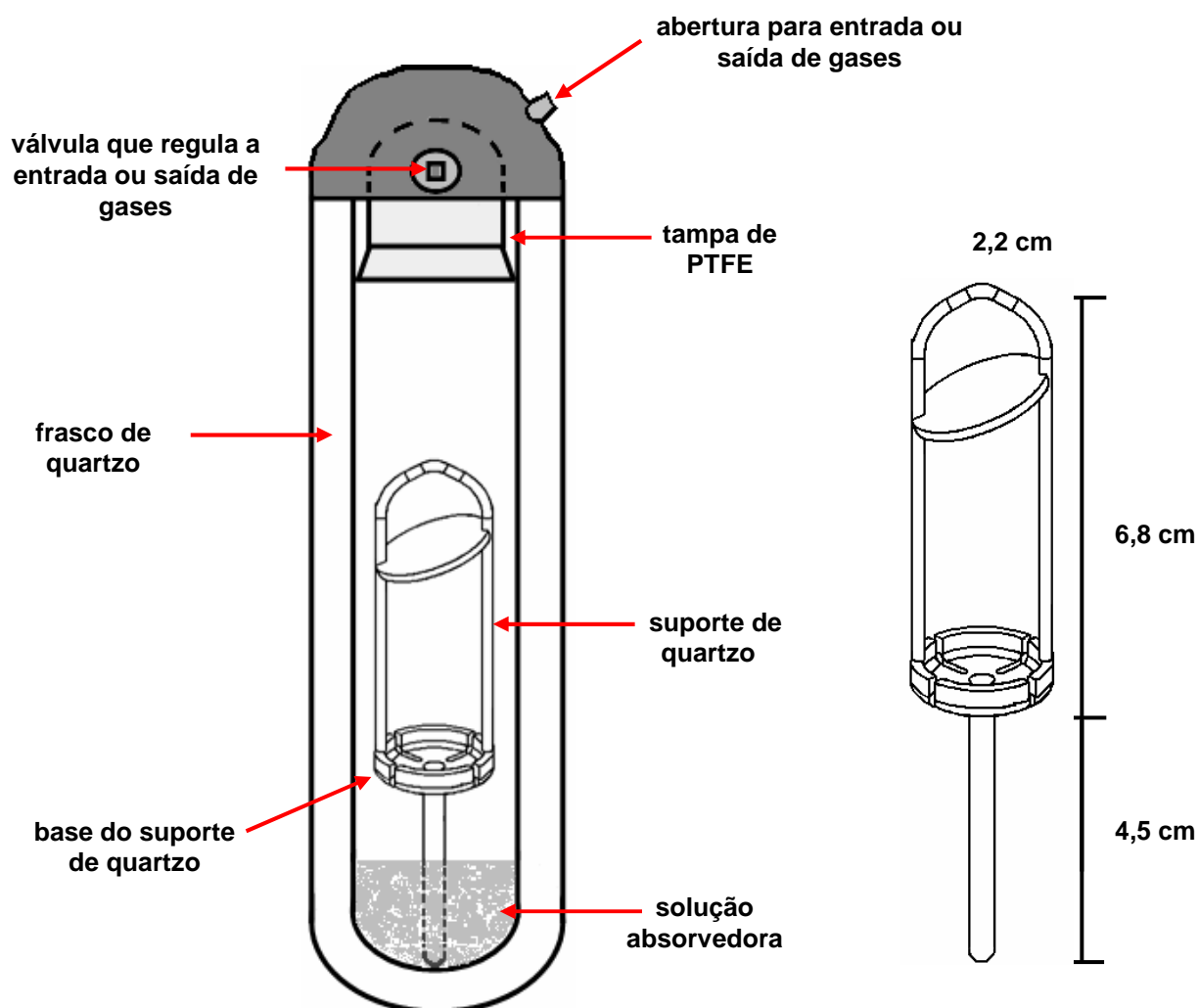


Figura 3. Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por microondas.

Similarmente à decomposição com bomba de combustão, as amostras a serem decompostas por MIC devem ser preparadas na forma de comprimidos.^{55,113,119} Contudo, uma recente aplicação deste método foi para a decomposição de petróleo extrapesado e, neste caso, os autores utilizaram a amostra envolvida em polietileno.^{111,132}

Outros modelos de suportes para a amostra foram avaliados para a decomposição de amostras biológicas e posterior determinação de Cu e Zn por

⁵⁵ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

¹¹³ Mesko, M. F. *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

¹¹⁹ Moraes, D. P. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

¹¹¹ Mello, P. A.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

¹³² Pereira, J. S. F.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (F AAS).¹¹² O suporte considerado como o mais apropriado para o processo de combustão é o que fica suspenso na parte superior do frasco de decomposição e possui um funil que permite a lavagem efetiva da base onde a amostra sofreu a combustão. Quando é feito o refluxo da solução absorvedora, a solução goteja no centro da base do suporte, auxiliando na limpeza e na transferência dos analitos para a solução. Ainda, o funil superior protege a tampa de PTFE, evitando que a chama gerada durante a combustão atinja a tampa, causando deformações em sua estrutura. Outra característica deste modelo são as ranhuras existentes na base, que facilitam o contato do oxigênio presente no interior do frasco com a amostra, contribuindo para o processo de combustão.

Neste sistema, a amostra é pesada e colocada sobre um pedaço de papel filtro (contendo baixo teor de cinzas), previamente, posicionado sobre o suporte de quartzo. Posteriormente a este processo, 50 μl uma solução de nitrato de amônio 6 mol l^{-1} (iniciador do processo de combustão) é gotejada sobre o papel e o sistema é, então, fechado e pressurizado com oxigênio. A mesma válvula utilizada para aliviar a pressão interna dos frascos é utilizada, também, para a pressurização com oxigênio. O rotor com até oito frascos de decomposição é colocado na cavidade do forno de microondas e, radiação microondas é aplicada a uma potência de 1400 W, para dar início ao processo de combustão. Geralmente, a ignição ocorre nos primeiros segundos (3 a 10 s). Após o processo de ignição, uma intensa luz branca é emitida o que indica a elevada temperatura atingida no processo (normalmente, acima de 1300 °C). Com esta temperatura, a maior parte da matéria orgânica é completamente destruída e convertida a seus correspondentes produtos de oxidação. Contudo, a solução absorvedora praticamente não é aquecida durante o processo.⁵⁵

Um das principais vantagens do sistema empregando MIC, quando comparado com os sistemas de bomba de combustão e com o frasco de combustão de Schöniger, é a possibilidade de aplicação de uma etapa de refluxo consecutivamente ao processo de combustão. Para isto, é necessário, apenas, que o programa de irradiação de microondas seja continuado após a ignição. Com a

¹¹² Mesko, M. F.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2004.
⁵⁵ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

aplicação da etapa de refluxo é possível uma lavagem efetiva das paredes internas do frasco de decomposição, assim como do suporte para a amostra.

Como o método de decomposição por MIC é relativamente novo (proposto em 2004),⁵⁵ poucas aplicações foram apresentadas até o presente momento.^{23,55,111,113,119,132}

Nas aplicações da MIC, Cd e Cu⁵⁵ e Cu e Zn¹¹³ foram determinados em amostras biológicas por espectrometria de absorção atômica (AAS). Os autores^{55,113} relataram que o método utilizado apresentou boa exatidão e os valores obtidos para o RCC foram, relativamente, baixos (0,4 a 1%) quando comparados aos obtidos nas decomposições por via úmida em sistemas pressurizados. Resultados semelhantes foram obtidos para a decomposição de elastômeros e subsequente determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn por ICP OES.¹¹⁹ Para estas aplicações os autores destacaram a possibilidade da utilização de ácido nítrico diluído para a absorção dos analitos.^{55,113} Este aspecto deve ser enfatizado, pois os analitos podem ser absorvidos em uma solução apropriada, também, à técnica analítica de determinação.¹⁶⁵

Recentemente, o sistema por MIC foi utilizado para a decomposição de petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo para a subsequente determinação de cloro¹³² e enxofre¹¹¹ por IC e ICP OES, respectivamente. Para a determinação de enxofre por ICP OES,¹¹¹ o autor obteve concordância de 99% com o valor certificado, quando H₂O₂ 0,5% (v/v) ou (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol l⁻¹ foram utilizadas como soluções absorvedoras.¹¹¹ Para as determinações de Cl por IC, nas amostras de coque de petróleo, a recuperação foi superior a 97% quando foi utilizada água como solução absorvedora e foi aplicada uma etapa de refluxo após a combustão.¹³² Segundo o autor,¹³² água foi escolhida como solução absorvedora por proporcionar maior facilidade de operação, baixa contaminação e não apresentar problemas de interferências na determinação por IC. O autor avaliou, também, os procedimentos de extração com água e decomposição com HNO₃ concentrado em sistema pressurizado. Os resultados obtidos para ambos os procedimentos de preparo das amostras foram inferiores a 40% em comparação aos obtidos por MIC.¹³²

⁵⁵ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

²³ Barnard, J. A.; Bradley, J. N.; *Flame and combustion*, 2nd ed., Chapman and Hall: New York, 1985, pp. 2-3, 163-176.

¹¹¹ Mello, P. A.; *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

¹¹³ Mesko, M. F. *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

¹¹⁹ Moraes, D. P. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

¹³² Pereira, J. S. F.; *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

2.3. Técnicas para determinação de halogênios

Nos últimos anos tem sido crescente o interesse na determinação de elementos-traço em carvão.¹⁵² Neste contexto, entre as principais técnicas utilizadas para a determinação de diversos elementos neste tipo de matriz, pode-se citar os métodos clássicos, como a titulação⁶⁷ e, os métodos instrumentais, como análise por ativação neutrônica (NAA),^{160,161} fluorescência de raios-X (XRF),^{160,184} potenciometria utilizando eletrodo íon-seletivo (ISE),^{5,6} coulometria,⁷⁹ espectrometria de absorção atômica (AAS),^{97,160} espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS),¹²¹ espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)¹⁷² cromatografia de íons (IC),⁶⁷ entre outras.

Atualmente, segundo as normas da ASTM, a determinação de halogênios pode ser feita por métodos clássicos ou técnicas instrumentais. Entretanto, alguns destes métodos de determinação são morosos e inadequados para análise de rotina dos laboratórios. Além disso, estes métodos podem não apresentar a sensibilidade e seletividade adequada para a determinação destes elementos em baixas concentrações.⁴¹

2.3.1. Titrimetria

As técnicas envolvendo titulação para a determinação de halogênios, foram empregadas, principalmente, para a determinação de cloro baseados na reação com a prata.^{67,76} Entretanto, para a determinação de halogênios em carvão e coque, após a decomposição, poucos trabalhos têm sido relatados na literatura.^{32,40,120}

Apesar de estes métodos possuírem exatidão e precisão satisfatórias para elevadas concentrações do analito, eles possuem alguns inconvenientes, como

¹⁶⁵ Todolí, J. L.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.

¹⁵² Spears, D. A.; *Int. J. Coal Geol.* 64 (2005) 257-265.

⁶⁷ Gent, C. A.; Wilson, S. A.; *Anal. Lett.* 18 (1985) 729-740.

¹⁶⁰ Swaine, D. J.; *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 15 (1985) 315-346.

¹⁶¹ Tagami, K. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 570 (2006) 88-92.

¹⁸⁴ Yao, T. C.; Porsche, F. W.; *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2361-02, 2002.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3761-96, 1996 (reapproved 2002).

⁷⁹ Hernandez, H. A., Application note, AnalytikJena, Alemanha, 2005, em www.analytik-jena.de.

⁹⁷ Lau, O-W.; Lam, L.; Luk, S-F.; *Talanta* 51 (2000) 1009-1018.

¹²¹ Nadkarni, R. A.; *Anal. Chem.* 52 (1980) 929-935.

¹⁷² Wang, J. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.

⁴¹ Coetzee, P. P.; Taljaard, I.; *S. Afr. J. Chem.* 43 (1990) 107-109.

⁷⁶ Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2003, pp. 138-139.

³² Bridge, S. W.; *Analyst* 40 (1915) 143-146.

⁴⁰ Chakrabarti, J. N.; *Fuel* 53 (1974) 108-109.

¹²⁰ Moszynski, Z. K. A.; *J. Appl. Chem.* 5 (1955) 467-470.

dificuldades na detecção do ponto final e podem ser limitados às amostras de carvão com baixo teor de cinzas.^{104,108} Para os halogênios, com exceção de flúor, pode ser feita a determinação através da utilização de nitrato de prata, onde, são conhecidos diferentes métodos de titulação, como método de Mohr, Fajans e Volhard.^{76,170}

O método de Mohr pode ser utilizado para a determinação de cloreto ou brometo e está fundamentado na reação do halogênio com a prata. Após o consumo do analito, a prata reage com o cromato (adicionado como indicador), formando um precipitado amarelo de Ag_2CrO_4 , que indica o ponto final da titulação.^{76,170} Este método é suscetível a erros devido, principalmente, ao pH da solução, que deve estar na faixa de 6,5 a 9, para evitar a conversão do dicromato a cromato (em pH ácido) ou a precipitação do hidróxido de prata (em pH alcalino), dificultando a detecção do ponto final. Assim, este método deve ser aplicado, preferencialmente, para soluções neutras.⁷⁶

A titulação de Volhard consiste na adição de uma solução de nitrato de prata em excesso e a prata residual (que não reagiu com o analito) é titulada com uma solução de tiocianato. O ponto final é detectado pela coloração avermelhada devido à formação do complexo de tiocianato com Fe(III). Diferentemente do método de Mohr, este método de titulação pode ser aplicado para a determinação de cloro, bromo e iodo em soluções ácidas.^{76,170}

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 de cor. O indicador mais comum para a determinação de cloreto por este método é a fluoresceína. Para a determinação de brometo e iodeto é recomendado o uso de eosina, diclorotetraiodofluoresceína ou dimetiliodofluoresceína.^{76,170}

¹⁰⁴ Martínez-Tarazona, R.; Cardin, J. M.; *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.

¹⁰⁸ Matusiewicz, H.; Wet digestion methods, in: Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier: Amsterdam, 2003, pp.193-233.

⁷⁶ Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2003, pp. 138-139.

¹⁷⁰ Vogel, A. I.; *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC: São Paulo, 2002, 462 p.

2.3.2. Potenciometria

A potenciometria utilizando eletrodos íon-seletivo (ISE) ainda é bastante utilizada para a determinação de cloro^{5,121} e flúor em carvão^{6,45,46,64,121,164} e, também, pode ser empregada para bromo e iodo.^{115(b)} Principalmente para flúor, esta técnica oferece limites de detecção satisfatórios, visto que as técnicas multielementares mais usadas atualmente, como ICP-MS e ICP OES, não permitem que seja feita a determinação deste halogênio.

Os eletrodos íon-seletivos baseiam-se no estabelecimento de uma diferença de potencial gerada pelo íon que migra por uma membrana seletiva. Esta técnica é susceptível à interferência de outros íons, principalmente cianeto e sulfeto sobre cloreto e, ainda, de brometo e iodeto sobre cloreto. Para estas determinações, o pH das soluções deve ser controlado de acordo com cada tipo de eletrodo, assim como a força iônica do meio.¹⁷⁰

2.3.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Nos últimos anos tem sido crescente a utilização das técnicas de ICP-MS e ICP OES para a determinação de metais,^{121,172,186} não-metais^{47,101,172} e halogênios¹⁴² em carvão e coque, devido à capacidade multielementar, ampla faixa linear e baixos limites de detecção.

Utilizando o sistema de introdução de amostra na forma de solução, a amostra é nebulizada e conduzida, através do tubo injetor, até o plasma, geralmente, formado por argônio. O plasma é um gás parcialmente ionizado que pode atingir temperaturas de até 10000 K e, desta forma, possui energia suficiente para atomizar, ionizar e excitar a maioria dos elementos.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2361-02, 2002.

¹²¹ Nadkarni, R. A.; *Anal. Chem.* 52 (1980) 929-935.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3761-96, 1996 (reapproved 2002).

⁴⁵ Doolan, K. J.; *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.

⁴⁶ Dressler, V. L. *et al.*; *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 334-338.

⁶⁴ Gélinas, Y., Krushevska, A., Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

¹⁶⁴ Thomas, J. Jr.; Gluskoter, H. J.; *Anal. Chem.* 46 (1974) 1321-1323.

¹¹⁵ Metrohm Ltda., Metrohm Ion Analysis, Suíça; (a) <http://www.metrohm.com>, (b) Ion selective electrode (ISE), Instructions for use, Metrohm Ion analysis, Metrohm Ltda., Suíça.

¹⁷⁰ Vogel, A. I.; *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC: São Paulo, 2002, 462 p.

¹⁷² Wang, J. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.

¹⁸⁶ Zhang, J. *et al.*; *Petrol. Sci. Technol.* 25 (2007) 443-451.

⁴⁷ Eames, J. C.; Cosstick, R. J.; *Analyst* 117 (1992) 1581-1584.

¹⁰¹ Long, S. E.; Kelly, W. R.; *Anal. Chem.* 74 (2002) 1477-1483.

¹⁴² Rodushkin, I.; Axelsson, M. D.; Burman, E.; *Talanta* 51 (2000) 743-759.

Para a introdução da amostra na forma de solução, são necessários procedimentos de decomposição que, geralmente, utilizam ácidos concentrados ou misturas destes. Entretanto, o uso destes reagentes pode causar efeito de matriz, além de diminuir a vida útil de algumas partes dos equipamentos. Como alternativa ao pré-tratamento da amostra, podem ser utilizadas, em alguns casos, técnicas de introdução da amostra na forma de suspensões ou, ainda, por vaporização eletrotérmica e ablação com laser, para as determinações por ICP OES e ICP-MS.¹⁴²

Nas determinações por ICP OES, a radiação emitida pelos elementos durante estas transições eletrônicas é conduzida até o sistema óptico, onde os comprimentos de onda são separados e detectados.¹²⁹ Contudo, a determinação de não-metals por ICP OES é menos comum, principalmente, devido às linhas de emissão mais sensíveis encontrarem-se em comprimentos de onda abaixo de 200 nm, assim como pelo alto potencial de ionização destes elementos. A faixa de comprimentos de onda dos halogênios é suscetível a interferências causadas, principalmente, pelo oxigênio e vapor d'água. Com a finalidade de determinar halogênios por ICP OES, diminuindo as interferências mencionadas, foram desenvolvidos sistemas ópticos evacuados ou purgados, que permitem a determinação destes elementos com comprimentos de onda de emissão abaixo de 200 nm, como por exemplo, bromo (154,07 nm), cloro (134,72 nm), iodo (178,28 nm), enxofre (180,73 nm) e fósforo (177,50 nm).⁹³

A técnica de ICP-MS também é bastante adequada para análise elementar e isotópica, pela elevada sensibilidade e capacidade multielementar.^{26,81} Esta técnica está fundamentada na separação de íons positivamente carregados, formados no plasma, por um espectrômetro de massa. Nesta etapa, os íons são separados de acordo com a sua razão massa-carga (m/z) através da aplicação de corrente contínua e corrente alternada nos pólos de um quadrupolo, possibilitando a separação de um íon específico, enquanto que outros íons com diferentes m/z são excluídos.

¹⁴² Rodushkin, I.; Axelsson, M. D.; Burman, E.; *Talanta* 51 (2000) 743-759.

¹²⁹ Nölte, J.; *ICP Emission spectrometry - a practical guide*, Wiley – VCH: New York, 2003, 267 p.

⁹³ Krengel-Rothensee, K.; Richter, U.; Heitland, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.

²⁶ Bettinelli, M.; Spezia, S.; Bizzarri, G.; *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 555-560.

⁸¹ Houk, R. S.; *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 779-815.

Este processo é repetido para outro íon M^+ , até que todos os elementos selecionados sejam detectados.^{84,118}

Apesar de possuir uma série de vantagens, uma atenção maior deve ser dada para a determinação de não-metals por esta técnica, principalmente halogênios, pelas sérias interferências espectrais causadas pela formação de espécies poliatômicas.³³ Atualmente, existem tecnologias disponíveis para evitar, em grande parte, estas interferências, conhecidas como cela dinâmica de reação (DRC) e cela de colisão (CC). Estes dispositivos utilizam um gás, reativo ou não, o qual é introduzido no equipamento em uma câmara colocada entre a interface e o separador de massa. Este gás reage ou colide com a espécie interferente e, pela aplicação de um campo de radiofrequência, as novas espécies formadas são eliminadas, antes da sua entrada no separador de massas.¹⁶³

Para a determinação de Br, Cl e I a sensibilidade é inferior quando comparada a outros elementos metálicos, devido ao baixo grau de ionização destes elementos no plasma de argônio.⁸⁴ Além disso, são relatados na literatura problemas de interferência relacionados à utilização de soluções ácidas. O ácido é responsável pela modificação de algumas propriedades físicas, como densidade, viscosidade, tensão superficial e volatilidade e, de forma geral, pode favorecer a formação de espécies voláteis dos halogênios, que permanecem na câmara de nebulização e no nebulizador causando efeito de memória. Por isto, é bastante relevante a escolha do solvente adequado para estes analitos.^{2,165} Em outro trabalho,³³ foi verificado que, utilizando soluções ácidas, o efeito de memória é mais significativo para Cl do que para os outros halogênios investigados (Br e I), no entanto, com a utilização de soluções alcalinas este problema pode ser contornado.

Cabe ainda destacar que o carbono orgânico presente na amostra também pode causar problemas na determinação por ICP-MS, o que torna extremamente importante a utilização de um método de decomposição eficiente da amostra, proporcionando baixos teores de RCC. Este elemento causa um aumento no sinal,

⁸⁴ Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S.; Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, Blackie: New York, 1992, pp. 148-152.

¹¹⁸ Montaser, A.; Inductively coupled plasma mass spectrometry, John Wiley and Sons: New York, 1998, pp. 503-563.

³³ Bu, X.; Wang, T.; Hall, G.; *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.

¹⁶³ Tanner, S. D.; Baranov, V. I.; Bandura, D. R., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1361-1452.

⁸⁴ Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S.; Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, Blackie: New York, 1992, pp. 148-152.

² Al-Ammar, A.; Reitznerová, E.; Barnes, R. M.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 479-482.

¹⁶⁵ Todolí, J. L.; Mermel, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.

que varia de acordo com o potencial de ionização e a razão m/z do elemento a ser determinado.^{3,118}

2.3.4. Cromatografia de íons (IC)

Até recentemente, a IC era utilizada quase que exclusivamente para a determinação de ânions e cátions em águas. Todavia, a modificação dos métodos tradicionais de decomposição expandiu o uso da IC para análise de materiais sólidos.⁶⁷ Além disso, com o crescente uso da cromatografia de íons, muitos problemas encontrados na determinação de ânions, como sensibilidade e seletividade, foram contornados.⁴¹

Esta técnica é baseada em um processo de separação dos componentes da amostra, onde estes podem distribuir-se entre duas fases: fase móvel e fase estacionária. 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 as colunas utilizadas são constituídas por um grupo funcional carregado ligado a uma matriz polimérica. A fase móvel também contém espécies iônicas ocorrendo, assim, uma competição entre a distribuição das espécies presentes na amostra entre 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.¹¹⁶

A etapa de determinação pode ser feita através da condutância elétrica. Em virtude de a condutância elétrica ser uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução, podem ocorrer interferências causadas pela alta condutividade dos íons presentes na fase móvel, principalmente devido ao íon sódio, impossibilitando a quantificação de outros íons. Este problema pode ser eliminado com o uso de um supressor do eluente, que permite a troca dos íons do eluente em espécies que contribuam para uma condutância, relativamente, baixa ou nula.⁴²

³ Allah, P.; *Anal. Chem.* 63 (1991) 1497-1498.

¹¹⁸ Montaser, A.; *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, John Wiley and Sons: New York, 1998, pp. 503-563.

⁶⁷ Gent, C. A.; Wilson, S. A., *Anal. Lett.* 18 (1985) 729-740.

⁴¹ Coetzee, P. P.; Taljaard, I.; *S. Afr. J. Chem.* 43 (1990) 107-109.

¹¹⁶ Meyer, V. R.; *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, John Wiley and Sons: Saint Gallen, 1998.

⁴² Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; *Fundamentos de Cromatografia*, Ed. UNICAMP: Campinas, 2006, pp. 103-105.

Desta forma, vários trabalhos são encontrados na literatura para a determinação de halogênios em carvão após a decomposição da amostra.^{27,67,104,120,122}

2.4. Determinação de halogênios em carvão e coque de petróleo segundo métodos oficiais

Para a determinação de cloro e flúor em carvão existem algumas normas oficiais recomendadas pela ASTM. Além da ASTM, outras organizações regulamentadoras, como a *British Standards Institution* e a *International Organization for Standardization*, recomendam métodos de inspeção e avaliação de contaminantes inorgânicos em carvão.^{27,160,185} Embora a determinação de bromo e iodo seja relevante, principalmente do ponto de vista ambiental, não foram encontradas normas para a decomposição de amostras de carvão ou coque de petróleo para a subsequente determinação destes elementos.^{27,185} Ademais, não existem métodos oficiais para a determinação de halogênios em coque de petróleo. Entretanto, existem métodos para a determinação de metais em coque de petróleo.^{8,9,11} Assim, serão descritos os procedimentos para a decomposição de carvão e coque para a subsequente determinação de Cl e F.

2.4.1. Cloro

Para a determinação de Cl em carvão, são recomendados dois métodos pelas normas da ASTM: D 4208-02 e D 2361-02. Estes métodos são baseados na decomposição com bomba de combustão onde, aproximadamente, 1 g de amostra é decomposta e o analito é absorvido em 5 ml de Na_2CO_3 0,2 mol l⁻¹ ou em 5 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,75 mol l⁻¹.^{5,7} Após a combustão da amostra, são necessários cerca de 15 min para a absorção do analito na solução. A determinação da concentração

²⁷ Betinelli, M. *et al.*; *At. Spectrosc.* 23 (2002) 105-110.

⁶⁷ Gent, C. A.; Wilson, S. A., *Anal. Lett.* 18 (1985) 729-740.

¹⁰⁴ Martinez-Tarazona, R.; Cardin, J. M.; *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.

¹²⁰ Moszynski, Z. K. A.; *J. Appl. Chem.* 5 (1955) 467-470.

¹²² Nadkarni, R. A.; Pond, D. M.; *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.

¹⁶⁰ Swaine, D. J.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* 15 (1985) 315-346.

¹⁸⁵ Yun-Chuan, G. Y. *et al.*; *J. Anal. Chem.* 35 (2007) 1175-1178.

⁸ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, 2002.

⁹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, 1998 (reapproved 2003).

¹¹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, 1999.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2361-02, 2002.

total de Cl na amostra é feita por ISE⁷ ou por titulação potenciométrica.⁵ Alternativamente, pode ser utilizada a decomposição por via seca onde, aproximadamente, 1 g da amostra é pesada e adicionada a 3 g de mistura Eschka (1:2 de carbonato de sódio anidro e óxido de magnésio) em cadinho de platina.⁵ Posteriormente, a mistura (amostra e reagente) deve ser recoberta com mais 2 g do reagente Eschka. O cadinho é levado para o forno mufla e aquecido a, aproximadamente, 700 °C por 2 h e 30 min. O material incinerado é solubilizado com água quente, filtrado para balão volumétrico e a solução resultante é analisada por titulação potenciométrica.

A determinação de Cl em carvão pode ser feita, também, por microcoulometria, após decomposição da amostra por piroidrólise a 900 °C, usando tungstênio como catalisador da reação. Neste caso, o cloro é convertido a ácido clorídrico.¹²

2.4.2. Flúor

O método recomendado para a determinação de F em carvão é baseado na decomposição de, aproximadamente, 1 g de amostra usando a bomba de combustão. Para a absorção do analito são adicionados 5 ml de NaOH 1,0 mol l⁻¹. Após a combustão, a pressão interna da bomba de combustão é aliviada após 15 min, como forma de garantir a absorção do analito na solução.⁶ A determinação da concentração total de F na amostra é feita por ISE. Este método tem sido recomendado para carvões com até 25% de cinza.⁶

A determinação de flúor em carvão e coque pode ser feita, também, após a decomposição por piroidrólise.¹⁰ Neste caso, a amostra (com tamanho de partícula inferior a 75 µm) é misturada com um catalisador e aquecida a 1000 °C. O haleto correspondente é absorvido em uma solução de NaOH 0,025 mol l⁻¹ quando a

⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4208-02, 2002.

⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4208-02, 2002.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2361-02, 2002.

¹² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6721-01, 2001.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3761-96, 1996 (reapproved 2002).

¹⁰ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5987-96, 1996 (reapproved 2002).

determinação é feita por ISE ou, em NaHCO_3 $0,0015 \text{ mol l}^{-1}$ para a determinação por IC. Este método tem sido recomendado para amostras que contenham até 37% de cinzas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos, reagentes e amostras, utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, bem como os procedimentos empregados para o preparo e análise das amostras. Também são descritos os parâmetros utilizados para o acompanhamento e avaliação do sistema de decomposição por MIC.

É apresentada, também, uma descrição detalhada do sistema de combustão iniciada por microondas, assim como a descrição dos procedimentos de decomposição por via úmida e de extração dos halogênios que foram utilizados para comparação com o sistema proposto.

Finalmente, é descrita a aplicação do procedimento desenvolvido para a decomposição de carvão e coque de petróleo para posterior determinação de halogênios por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE.

3.1. Instrumentação

Um sistema pressurizado e com aquecimento por radiação microondas *Multiwave 3000*[®] (*Microwave sample preparation system*, Anton Paar, <http://www.anton-paar.com>, Áustria) foi utilizado para a decomposição das amostras por MIC, por via úmida, assim como para os procedimentos de extração (Fig.4). O sistema é equipado com oito frascos de quartzo, com volume interno de 80 ml. As condições máximas de temperatura, pressão e potência de operação são, respectivamente, 280 °C, 80 bar e 1400 W. O equipamento utilizado possui sensores de temperatura e pressão que permitem o acompanhamento destes parâmetros em tempo real e, ainda, permite que a potência irradiada seja monitorada durante todo o programa de aquecimento. Para o procedimento de combustão foi utilizado um dispositivo de quartzo inserido dentro do frasco de decomposição, que serve como suporte para as amostras.

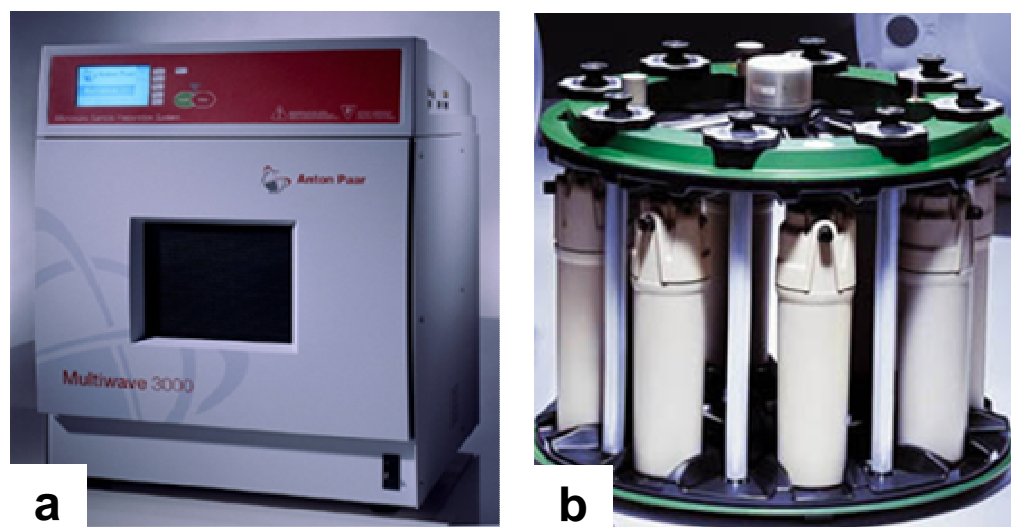


Figura 4. (a) Forno de microondas comercial *Multiwave 3000*[®] e (b) rotor equipado com oito frascos de quartzo.^{15(a)}

A determinação dos halogênios foi feita por cromatografia de íons, utilizando um cromatógrafo com detector por condutividade (modelo 819 IC detector, Metrohm, <http://www.metrohm.com>, Suíça). O cromatógrafo foi equipado com um sistema de supressão química (modelo 833 Suppressor Unit, Metrohm) e

¹⁵ Anton Paar GmbH, Áustria, *Multiwave 3000*[®], *Microwave Sample Preparation System*; (a) <http://www.anton-paar.com>, acessado em 14/01/08; (b) Instruction Manual, Graz, Áustria, 2002; (c) Software version v1.27-Synt, Graz, Áustria, 2003.

com um sistema de diálise (membrana de acetato de celulose com diâmetro de 9 cm e poros de 0,2 μm). Foi utilizada uma coluna de troca aniônica com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico), modelo Metrosep A Supp 5 (150 x 4 mm d.i., 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm) e uma coluna-guarda com o mesmo material de preenchimento da coluna de troca iônica, modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard (5 x 4 mm d.i., 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm). O cromatógrafo também foi equipado com amostrador automático com capacidade para 36 amostras (modelo 813 Compact Autosampler, Metrohm). A alça de amostragem usada foi de 100 μl e, como fase móvel, foi utilizada uma solução de Na_2CO_3 3,2 mmol l^{-1} e NaHCO_3 1,0 mmol l^{-1} com uma vazão de 0,7 ml min^{-1} . Estas condições foram otimizadas de acordo com as recomendações do fabricante^{115(a)} e com a referência 132.

Adicionalmente, foi feita a determinação de Br, Cl e I usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vista axial (modelo Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, <http://www.spectro.com> Alemanha). O espectrômetro foi equipado com uma câmara de nebulização de duplo passo (tipo *Scott*), nebulizador de fluxo cruzado (*cross flow*) e uma tocha com tubo injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion, www.geicp.com, Austrália). As condições de operação e os comprimentos de onda selecionados para as determinações dos halogênios, são mostradas na Tabela 2. Estes parâmetros foram otimizados de acordo com o fabricante do equipamento.¹⁵³ O mesmo equipamento foi utilizado, também, para as determinações do teor de carbono residual nas amostras digeridas pelo sistema proposto.

¹¹⁵ Metrohm Ltda., Metrohm Ion Analysis, Suíça; (a) <http://www.metrohm.com>, (b) Ion selective electrode (ISE), Instructions for use, Metrohm Ion analysis, Metrohm Ltda., Suíça.

¹⁵³ Spectro Ciros CCD - Software version 01/March 2003, Spectro Analytical Instruments GmbH & Co. KG, Alemanha.

Tabela 2. Parâmetros operacionais para as determinações de Br, Cl, I e C por ICP OES.

Parâmetro	
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1650
Vazão principal de argônio (l min ⁻¹)	14,0
Vazão auxiliar de argônio (l min ⁻¹)	1,0
Vazão de argônio do nebulizador (l min ⁻¹)	0,7
Câmara de nebulização	Duplo passo, tipo <i>Scott</i>
Nebulizador	<i>Cross flow</i>
Vista	Axial
Comprimento de onda (nm)	Br 154,065
	Cl 134,724
	I 178,276
	C* 193,091 e 247,856

* RCC determinações feitas de acordo com a referência 70.

Bromo, Cl e I também foram determinados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo Elan DRC II, PerkinElmer SCIEX, <http://www.perkinelmer.com>, Canadá). O espectrômetro foi equipado com um nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, EUA), uma câmara de nebulização do tipo ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália) e com uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc., Austrália) com tubo injetor de quartzo (2 mm d.i.). A otimização dos parâmetros instrumentais utilizados para as determinações, incluindo vazão do gás de nebulização, voltagem da lente iônica e alinhamento da tocha, foi feita de acordo com as recomendações do fabricante.¹³³ As condições operacionais otimizadas são mostradas na Tabela 3.

¹³³ PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Software Guide, 1006920 A, 2003, Canadá.

Tabela 3. Parâmetros operacionais para as determinações de Br, Cl e I por ICP-MS.

Parâmetro	
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1400
Vazão principal de argônio (l min ⁻¹)	15,0
Vazão auxiliar de argônio (l min ⁻¹)	1,2
Vazão de argônio do nebulizador (l min ⁻¹)	1,15
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico
Cones de amostragem (<i>sampler</i> e <i>skimmer</i>)	Pt
Lente iônica (V)	7,2
Tempo de permanência no detector (ms)	50
Isótopos (m/z)	⁷⁹ Br ³⁵ Cl ¹²⁷ I

Para as determinações de Cl por ICP-MS, foi utilizada a cela dinâmica de reação (DRC) para o ³⁵Cl⁺ e ³⁷Cl⁺. As otimizações foram feitas de acordo com as recomendações do fabricante¹³³ e com a referência 13. Foi utilizada NH₃ (99,999% de pureza) como gás de reação com vazão de 0,35 l min⁻¹. Utilizou-se o isótopo de ³⁵Cl para a calibração da lente iônica, no modo *auto lens (off)*. Para a calibração da lente iônica foi utilizada uma solução com concentração de 1 mg l⁻¹ de Cl. O parâmetro de rejeição “a” (Rpa) foi mantido constante (a = 0,0) e o parâmetro de rejeição “q” (RPq) foi de 0,5. Com estas condições o LOD teórico (calculado pelo programa do instrumento) foi em torno de 0,01 µg l⁻¹ e de 0,03 µg l⁻¹ para o ³⁵Cl⁺ e ³⁷Cl⁺, respectivamente.

Para as determinações utilizando ICP OES e ICP-MS, o plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, <http://whitemartins.com.br>, Brasil).

Para fins de comparação, flúor também foi determinado usando um potenciômetro digital (modelo 781 pH/Ion Meter, Metrohm,

¹³³ PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Software Guide, 1006920 A, 2003, Canadá.

<http://www.metrohm.com>, Suíça) equipado com eletrodo íon seletivo para fluoreto (modelo 6.0502.150, Metrohm).

As temperaturas atingidas durante a combustão das amostras de carvão e coque de petróleo foram determinadas usando um pirômetro óptico Ircon (modelo Ultimax[®] UX-20/600 Infrared Thermometer, Ircon, <http://www.ircon.com>, EUA) equipado com lente *close-up* VX-CL1.

As amostras foram cominuídas em moinho criogênico (modelo 6750 Spex CertiPrep, <http://www.spexcsp.com>, EUA), secas em estufa convencional com circulação de ar Nova Ética (modelo 400/2ND, <http://www.novaetica.com>, Brasil) e prensadas em prensa hidráulica Specac (modelo Manual Hydraulic Press, 15 ton, <http://www.specac.com>, Inglaterra).

Todos os procedimentos de pesagem efetuados durante a realização deste trabalho foram feitos em uma balança analítica Shimadzu (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, <http://www.shimadzu.com.br>, Brasil), com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g.

Um banho de ultra-som Odontobrás (modelo Ultrasonic Cleaner 1440D Série Evolution, <http://www.odontobras.com>, Brasil) foi utilizado para a descontaminação do papel filtro usado como auxiliar no processo de combustão.

Uma sonda de ultra-som (modelo VCX 130 PB, Sonics, www.sonics.biz, EUA) foi utilizada para a remoção de CO₂, previamente às determinações do teor de carbono residual nas amostras digeridas por via úmida e por MIC.

3.2. Reagentes

A água utilizada foi previamente destilada e deionizada em uma coluna de troca iônica convencional (condutividade máxima de 0,6 $\mu\text{S cm}^{-1}$) e, posteriormente, purificada em um sistema Milli-Q[®] (Ultrapure Water Purification Systems, Gradient System, Millipore, <http://www.millipore.com>, EUA), com resistividade final de 18,2 M Ω cm.

Carbonato de amônio p.a. (Merck, www.merck.com.br, Brasil) foi utilizado para o preparo das soluções absorvedoras avaliadas neste trabalho. Uma solução de nitrato de amônio (6 mol l⁻¹) foi utilizada como iniciador de combustão. Esta

solução foi preparada a partir da dissolução do respectivo sal, $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ p.a. Merck, em água.

As soluções de calibração, para a determinação de Br, Cl e F por IC, foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque multielementar de 100 mg l^{-1} (Fluka, www.sigmaaldrich.com, Suíça) em água ou em solução de carbonato de amônio. As soluções de calibração de iodo foram preparadas a partir da dissolução de iodeto de potássio p.a. (Merck) em água ou em solução de carbonato de amônio.

As soluções de calibração para as determinações dos halogênios por ICP OES, ICP-MS e ISE, foram preparadas a partir da dissolução, em água ou em solução de carbonato de amônio, dos sais contendo os respectivos analitos (KBr, KCl, NaF e KI, p.a. Merck).

Ácido cítrico p.a. (Vetec, www.vetecquimica.com.br, Brasil) foi diluído em água e esta solução foi utilizada para o preparo das soluções de calibração para as determinações do teor de carbono residual nas amostras digeridas. Para estas determinações foi utilizada uma solução de ítrio Assurance[®] (Spex CertiPrep, $1001,5 \pm 3 \text{ mg l}^{-1}$ em HNO_3 $0,28 \text{ mol l}^{-1}$, www.spexcsp.com, EUA) como padrão interno.

Nas determinações por IC, carbonato de sódio p.a. (Merck) e bicarbonato de sódio p.a. (Merck) foram utilizados para a preparação da fase móvel. Ácido sulfúrico $0,005 \text{ mol l}^{-1}$ foi utilizado para a regeneração da coluna supressora.

Oxigênio com pureza de 99,9991% (White Martins, www.whitemartins.com.br, Brasil) foi utilizado para a pressurização dos frascos de decomposição pelo sistema proposto por MIC.

Solução de hidróxido de tetrametilamônio 25% (m/v) (Sigma-Aldrich, www.sigmaaldrich.com, Alemanha) foi utilizada como solução extratora dos halogênios. Ácido nítrico p.a (Merck) foi utilizado para decomposição das amostras em sistema pressurizado assistida por microondas, bem como para a descontaminação dos materiais utilizados. Álcool etílico p.a. (Vetec) também foi utilizado para a descontaminação dos materiais utilizados neste trabalho.

3.3. Materiais diversos

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

O papel filtro (*Black Ribbon Ashless*, Schleicher & Schüll GmbH, Alemanha) foi descontaminado através da imersão do material em álcool etílico 20% (v/v) por 20 min em banho de ultra-som e, posteriormente, lavados com água e secos em capela de fluxo laminar por 2 h.

Os frascos de quartzo do forno de microondas e os suportes para as amostras usados no sistema de combustão proposto foram descontaminados com ácido nítrico concentrado e aquecimento em forno de microondas usando o seguinte programa de aquecimento: *i*) 1400 W por 5 min e *ii*) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento).

3.4. Amostras

As amostras de carvão mineral utilizadas para os testes de otimização do procedimento proposto neste trabalho contêm cerca de 27% de cinzas e foram provenientes de reservas no Estado de Santa Catarina. As amostras de coque de petróleo foram fornecidas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES, Petrobras). As amostras foram secas em estufa a 60 °C por 2 h e cominuídas a um tamanho de partícula inferior a 120 µm em moinho criogênico.

Para a validação do procedimento proposto por MIC os seguintes materiais de referência certificados foram utilizados: IRMM BCR 40 (*Trace elements in coal*), IRMM BCR 181 (*Coking coal*), NIST SRM 1632b (*Trace elements in coal*), NIST SRM 1632c (*Trace elements in coal*) e SARM 19 (*Coal, O. F. S.*).

Todas as amostras e CRMs foram prensadas (8 ton) na forma de comprimidos com 13 mm de diâmetro (Fig. 5) por 1 min usando uma prensa hidráulica.

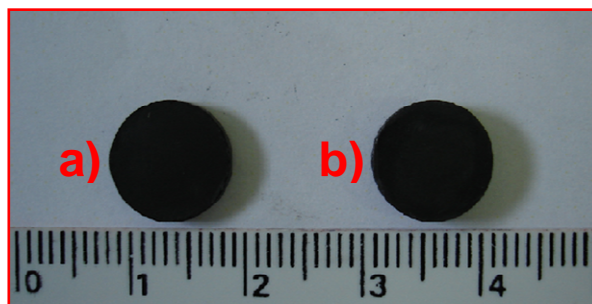


Figura 5. Fotografia das amostras de (a) carvão e de (b) coque de petróleo, em forma de comprimido, empregadas para a decomposição por MIC.

3.5. Calibração do forno de microondas

A calibração do forno de microondas foi feita, conforme recomendação do fabricante,¹⁵ para assegurar a concordância entre a potência efetivamente irradiada e a potência selecionada no equipamento. Desta forma, um béquer contendo 1000 ml de água, a qual teve sua temperatura previamente determinada, foi posicionado no centro da cavidade do forno. Através da seleção da função “*power calibration*” do painel de controle do equipamento, um programa de aquecimento foi efetuado sob potência de 1000 W durante 60 s. Ao término do programa, a temperatura da água foi novamente determinada, os dados obtidos foram processados diretamente no *software* do equipamento e o respectivo fator de correção foi adicionado ao programa do mesmo.

3.6. Sistema empregado para combustão iniciada por microondas (MIC)

O procedimento de combustão iniciada por microondas proposto neste trabalho, consiste na utilização de um forno de microondas convencionalmente empregado nas decomposições por via úmida, com a inserção de um dispositivo de quartzo dentro do frasco de decomposição, conforme descrito no item 2.2.2.3.4 (*Revisão da Literatura*). Este dispositivo serve como suporte para as amostras,

¹⁵ Anton Paar GmbH, Áustria, *Multiwave 3000*[®], *Microwave Sample Preparation System*; (a) <http://www.anton-paar.com>; (b) Instruction Manual, Graz, Áustria, 2002; (c) Software version v1.27-Synt, Graz, Áustria, 2003.

assim como para proteção da tampa de PTFE do frasco de decomposição. Cabe salientar que, até o presente, existe um único fabricante que disponibiliza comercialmente o suporte de quartzo para a decomposição usando MIC.¹⁵ Entretanto, neste trabalho, optou-se por utilizar um suporte para as amostras desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria. A escolha deste modelo de suporte de quartzo foi baseada em trabalhos anteriores que mostraram algumas vantagens em relação ao suporte disponível comercialmente (item 2.2.2.3.4, *Revisão da Literatura*). A Figura 6 mostra o suporte de quartzo utilizado e detalha suas dimensões.

O programa original do forno de microondas, empregado para decomposição por via úmida foi, previamente, modificado para a versão v1.27-Synt que possibilita a variação na taxa de aumento de pressão de 0,1 a 3 bar s⁻¹ (e não de 0,1 a 0,8 bar s⁻¹ da versão original do equipamento). Esta taxa pode ser modificada de acordo com a necessidade do procedimento de decomposição. A adequação da taxa de aumento de pressão permite maior segurança aos procedimentos de decomposição. De acordo com o aumento da pressão, durante o procedimento de decomposição por MIC, quando a taxa selecionada for excedida, a irradiação de microondas é imediatamente interrompida e o sistema de refrigeração é acionado, voltando a irradiar microondas assim que a taxa for normalizada. Esta modificação foi necessária para prevenir eventuais interrupções da radiação microondas antes que todas as amostras sofressem a ignição. Assim, a pressão foi monitorada em cada frasco em todas as decomposições.

¹⁵ Anton Paar GmbH, Áustria, *Multiwave 3000*[®], *Microwave Sample Preparation System*; (a) <http://www.anton-paar.com>; (b) Instruction Manual, Graz, Áustria, 2002; (c) Software version v1.27-Synt, Graz, Áustria, 2003.

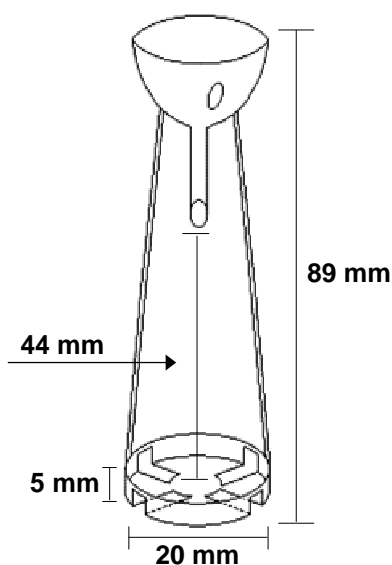


Figura 6. Suporte de quartzo utilizado no procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC), adaptado da ref. 112.

3.7. Procedimento de decomposição por MIC

O procedimento proposto consiste, basicamente, em pesar 500 mg da amostra na forma de comprimidos e colocar na base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro (15 mm de diâmetro, 12 mg) umedecido com 50 μl de NH_4NO_3 6 mol l^{-1} . Imediatamente após este procedimento, o suporte com a amostra foi inserido dentro do frasco de decomposição contendo 6 ml da solução absorvedora, conforme mostrado na Figura 7. O volume da solução absorvedora corresponde ao volume mínimo recomendado pelo fabricante do equipamento para prevenir danos durante a decomposição.¹⁵ Cabe destacar que a concentração e o volume da solução de NH_4NO_3 , bem como a massa de papel filtro utilizadas foram baseadas em trabalhos anteriores que utilizaram este sistema.^{55,113}

¹⁵ Anton Paar GmbH, Áustria, *Multiwave 3000®*, *Microwave Sample Preparation System*; (a) <http://www.anton-paar.com>; (b) Instruction Manual, Graz, Áustria, 2002; (c) Software version v1.27-Synt, Graz, Áustria, 2003.

⁵⁵ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

¹¹³ Mesko, M. F. *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.



Figura 7. Amostra de carvão na base do suporte de quartzo, no interior do frasco, para a decomposição por MIC.

Após o fechamento dos frascos com a tampa de PTFE, os mesmos foram fixados ao rotor. A seguir, os frascos foram pressurizados com oxigênio, durante 1 min, através do orifício para entrada/saída de gases. Posteriormente, a válvula de cada frasco foi fechada e o rotor levado à cavidade do forno. Cabe salientar, que todos os ensaios foram feitos usando 4 ou 8 frascos de quartzo, conforme recomendação do fabricante do equipamento.¹⁵

O programa de tempo e de potência selecionado para a combustão das amostras foi de 1 ou 5 min de irradiação de microondas a 1400 W. Após a combustão, no caso da escolha de 1 min de irradiação, foi esperado 7 ou 30 min para a completa absorção dos vapores gerados durante a combustão, para aliviar a pressão dos frascos. Contudo, quando foi escolhido o tempo de 5 min de irradiação, foi esperado o resfriamento da solução, conforme será descrito detalhadamente no item 3.7.6 (*Avaliação do intervalo de tempo do programa de irradiação*). Posteriormente a esta etapa, a pressão interna dos frascos foi, lentamente, aliviada. A seguir, as amostras digeridas foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidos com água até um volume final de 30 ml. As

concentrações de Br, Cl, F e I foram determinadas por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE. Na Figura 8 é mostrado um fluxograma com as etapas do procedimento de decomposição por MIC.

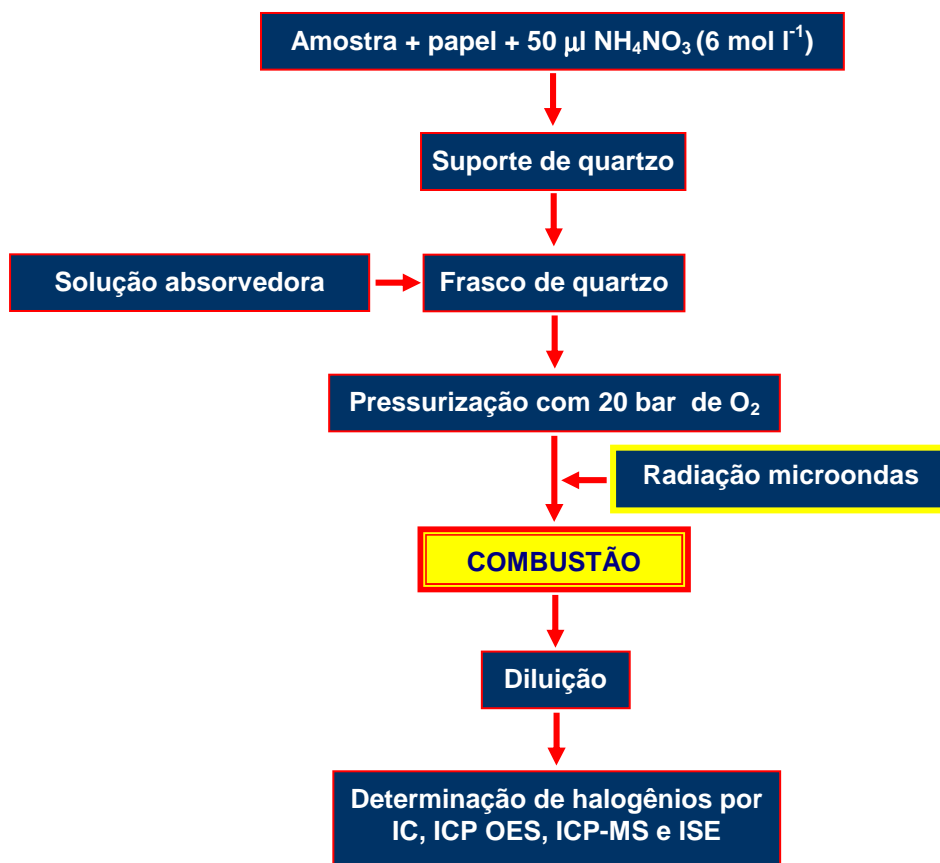


Figura 8. Etapas do procedimento de decomposição por MIC.

3.8. Parâmetros relacionados ao procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas

Foram avaliados o tempo necessário para que a amostra entre em ignição, o tempo que a amostra permanece queimando, a temperatura da combustão, a massa máxima de amostra e a pressão durante a combustão. Ainda, para otimizar as melhores condições para a recuperação quantitativa dos

¹⁵ Anton Paar GmbH, Áustria, *Multiwave 3000*[®], *Microwave Sample Preparation System*; (a) <http://www.anton-paar.com>; (b) Instruction Manual, Graz, Áustria, 2002; (c) Software version v1.27-Synt, Graz, Áustria, 2003.

halogênios, foram feitos estudos com relação à solução absorvedora mais apropriada, bem como da necessidade da etapa de refluxo ou de um tempo de espera, após a combustão das amostras, para absorção dos analitos.

3.8.1. Determinação do tempo de combustão

Para a observação do início da combustão e do tempo que a amostra permanecia queimando, foi feita uma alteração no programa de calibração do forno de microondas conforme descrito no item 3.5 (*Materiais e Métodos*). Com este programa, o eixo que move o rotor durante o aquecimento permanece imóvel e o sistema de verificação do rotor ou posicionamento dos frascos não é ativado, como normalmente é feito na decomposição por via úmida. Neste caso, em substituição ao béquer utilizado para a calibração do forno, foi colocado o rotor contendo quatro frascos de quartzo, onde um deles possuía um corte frontal na capa de proteção, conforme mostrado na Figura 9. Cabe salientar que, esta modificação foi feita no laboratório apenas para a avaliação do processo de combustão e a mesma não é recomendada pelo fabricante do equipamento, tendo em vista que os dispositivos de segurança permanecem desativados durante este procedimento. O frasco, onde foi colocada a amostra a ser queimada, foi posicionado em frente à porta do forno, para que pudesse ser visualizado o início, o desenvolvimento e o término da combustão. Nesta etapa, a potência máxima irradiada foi de 1000 W, porém, apenas durante o tempo necessário para a ignição da amostra, momento no qual a irradiação foi interrompida. Desta forma, foi possível determinar o momento em que ocorria a ignição das amostras, assim como acompanhar visualmente todo o processo de combustão das mesmas. Além disso, com esta modificação também foi possível verificar o tempo necessário para a absorção do vapor de água gerado durante o processo de combustão.

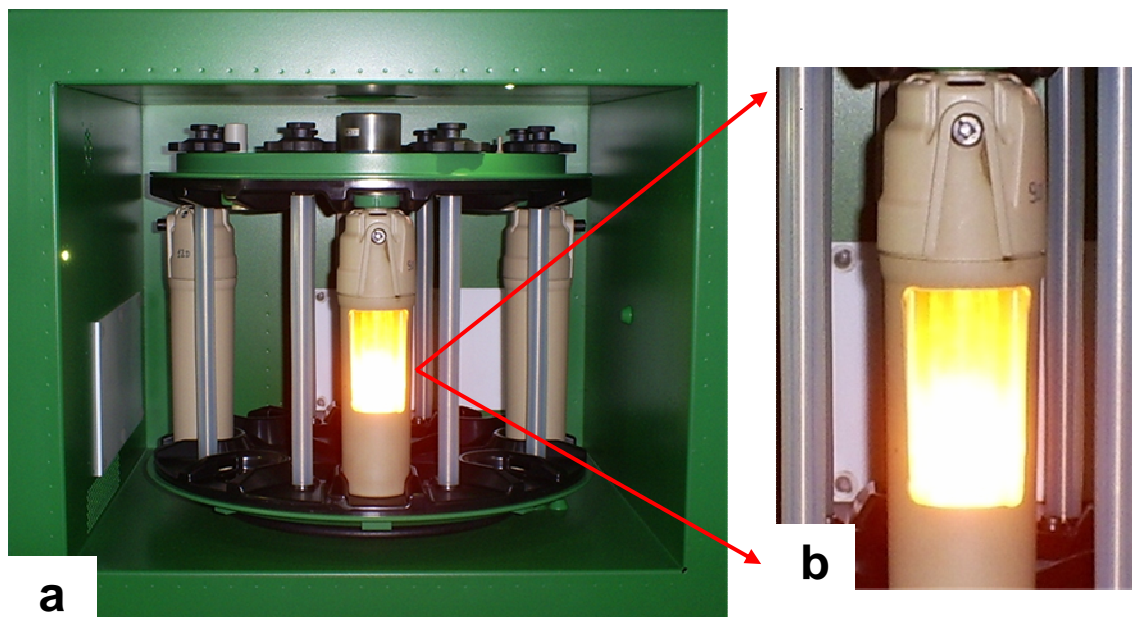


Figura 9. (a) Visualização do processo de combustão e (b) detalhe do corte frontal na proteção do frasco de quartzo.

Após alguns testes iniciais, optou-se por acompanhar o início da combustão pelo aumento na taxa de pressão, através da utilização do programa de decomposição, que foi adaptado para os procedimentos de combustão. Para executar este procedimento não é necessário fazer nenhuma alteração no frasco, ou no programa de aquecimento. Portanto, não é necessário trabalhar com os frascos de quartzo desprotegidos, como no procedimento anteriormente descrito, permitindo, assim, que os testes sejam executados com maior segurança.

Para este estudo, o valor da taxa de aumento de pressão foi mantido em $0,8 \text{ bar s}^{-1}$, para uma melhor observação no mostrador do forno de microondas. Estas alterações mostram o momento em que ocorre um pico de pressão que, neste caso, é o momento em que a reação de combustão atinge um aumento de pressão superior a $0,8 \text{ bar s}^{-1}$.

3.8.2. Determinação da temperatura de combustão

A determinação da temperatura máxima atingida durante a combustão das amostras foi feita usando o mesmo procedimento descrito no item 3.8.1, utilizando o frasco de proteção com corte frontal. Neste caso, no momento onde ocorre a interrupção da radiação microondas, a porta do forno de microondas foi aberta e o pirômetro óptico foi direcionado no ponto em que o comprimido da amostra estava

queimando, sendo possível registrar a temperatura máxima atingida durante a combustão.

3.8.3. Determinação da massa máxima de amostra

A determinação da capacidade máxima de amostra, passível de ser decomposta usando o sistema proposto (MIC), foi feita através de uma correlação entre a massa de amostra submetida à decomposição e a pressão máxima atingida no momento da combustão. Foi possível estabelecer a capacidade máxima de amostra (entre 100 e 500 mg) que pode ser colocada no sistema, respeitando-se a pressão máxima de operação do equipamento (80 bar).

3.8.4. Determinação da pressão de oxigênio

A avaliação da pressão de oxigênio necessária para a combustão completa das amostras (sem formação de fuligem) foi feita fixando-se a massa de amostra em 200 mg e variando-se a pressão inicial de O₂ de 15 a 30 bar. Desta forma, foi estabelecida a pressão mínima de O₂ necessária para que a amostra fosse completamente decomposta.

3.8.5. Avaliação da solução absorvedora

A avaliação da solução absorvedora mais adequada para a recuperação quantitativa dos halogênios, após a decomposição por MIC, foi feita através de ensaios de recuperação. Foram adicionadas massas conhecidas de Br, Cl, F e I na forma de solução nos comprimidos a serem queimados. Este procedimento foi executado cuidadosamente para que a solução contendo os analitos não fosse colocada fora do comprimido e, também, para que fosse pipetado um volume reduzido das soluções para que a amostra não ficasse úmida e, conseqüentemente, dificultasse o processo de ignição.

As soluções absorvedoras avaliadas para a absorção dos halogênios foram água e carbonato de amônio (10 a 200 mmol l⁻¹). Adicionalmente, foi feita a determinação do pH das soluções utilizadas antes e após o procedimento de decomposição por MIC.

3.8.6. Avaliação do programa de irradiação

O tempo e a potência selecionados para a etapa de combustão foram de 1 ou 5 min de irradiação de microondas a 1400 W. A combustão ocorre, normalmente, durante o primeiro minuto de irradiação. Assim, no caso do programa com 1 min de irradiação, foram esperados 7 ou 30 min para o alívio da pressão interna dos frascos. Após o alívio da pressão, a válvula de escape dos gases foi, novamente, fechada para agitação suave e manual dos frascos, completando a absorção do analito e a limpeza das paredes do frasco e do suporte. Posteriormente, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno e aferidos a 30 ml com água. Contudo, quando o programa selecionado foi de 5 min de irradiação, a combustão acontece seguida do refluxo da solução absorvedora, pois a solução é aquecida até que o tempo de irradiação programado seja alcançado. Ao término do programa, os frascos de decomposição foram resfriados por 20 min, através de um sistema de circulação de ar do próprio equipamento. Como no caso anterior, a pressão dos frascos foi aliviada e os digeridos foram diretamente transferidos para frascos de polipropileno e aferidos a 30 ml com água.

3.9. Procedimentos de extração assistida por microondas em sistema fechado para subsequente determinação de halogênios em carvão

O procedimento para a extração dos halogênios da amostra de carvão foi empregado para a comparação com o procedimento proposto e foi adaptado de procedimentos descritos nas referências 32, 36 e 161. As soluções usadas para a extração dos halogênios foram água, carbonato de amônio 50 mmol l⁻¹ e hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) 1,7 mol l⁻¹. Assim, foram transferidos cerca de 200 mg de amostra para os frascos quartzo e foram adicionados 6 ml da solução extratora. A seguir, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de irradiação com microondas mostrado na Tabela 4. Este programa foi utilizado quando as soluções extratoras foram água e (NH₄)₂CO₃ 50 mmol l⁻¹. Contudo, quando a solução de TMAH foi utilizada, a temperatura máxima da extração foi limitada em 85 °C para

evitar riscos de degradação do reagente.^{88,161} Após o término do programa, a solução resultante foi transferida para um frasco de polipropileno e feita a aferição para 20 ml com água. Posteriormente, a amostra foi centrifugadas a 3000 rpm por 10 min antes da determinação por IC, ICP-MS e ISE. Para verificar a eficiência deste procedimento as extrações também foram feitas utilizando os CRMs BCR 181 e NIST 1632c.

Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado para a extração dos halogênios na amostra de carvão.

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min	Temperatura máxima (°C)	Exaustão
1	1400	10	50	100	Fan 1
2	0	-	20	-	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão: $0,8 \text{ bar s}^{-1}$, pressão máxima: 80 bar. * etapa de resfriamento.

3.10. Decomposição de carvão assistida por microondas em sistema fechado para posterior determinação de halogênios

O procedimento de decomposição para carvão por via úmida, em sistema fechado assistido por microondas, foi adaptado da referência 185. Cerca de 250 mg de carvão ou CRM NIST 1632c foram transferidos para os frascos de quartzo do forno de microondas *Multiwave 3000* e adicionados 5 ml de HNO_3 concentrado e 1 ml de H_2O_2 50% (v/v). Posteriormente, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 5.

⁸⁸ Knapp, G. *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.

¹⁶¹ Tagami, K. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 570 (2006) 88-92.

Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição da amostra de carvão (n=4).

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min	Exaustão
1	1400	10	50	<i>Fan 1</i>
2	0	-	20	<i>Fan 2*</i>

Taxa de aumento de pressão: $0,8 \text{ bar s}^{-1}$, temperatura máxima: $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão máxima: 80 bar.

* etapa de resfriamento.

Após a etapa de aquecimento e resfriamento, as amostras foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas a 25 ml. Os digeridos foram centrifugados a 3000 rpm por 30 min, previamente à etapa de determinação dos halogênios.

Na Figura 10 é mostrado um fluxograma com procedimentos de preparo das amostras utilizados neste trabalho para carvão e coque de petróleo e posterior determinação de Br, Cl, F e I.

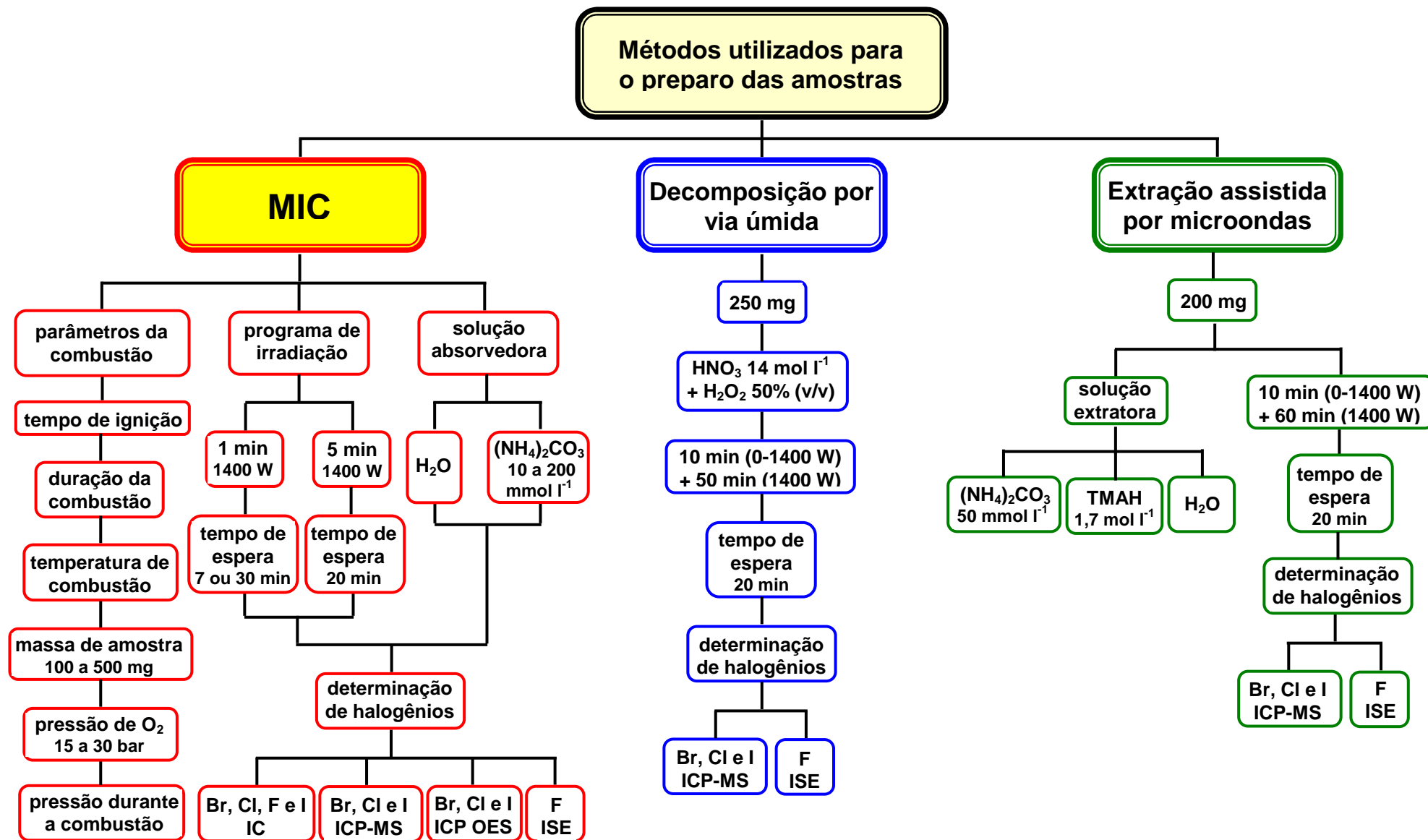


Figura 10. Preparo das amostras de carvão e coque para posterior determinação de halogênios.

3.11. Determinação do teor de carbono residual

A determinação do teor de carbono residual nas amostras digeridas, por MIC e por via úmida com HNO₃ concentrado, foi adaptada do procedimento descrito por Gouveia *et al.*⁷⁰ As determinações foram feitas por ICP OES e as condições otimizadas são mostradas na Tabela 2. Foi utilizado ítrio como padrão interno, o qual foi adicionado às amostras e padrões a uma concentração final igual a 1 mg l⁻¹ e monitorado a 371,030 nm.

Para a determinação do RCC, foi necessária a remoção do CO₂ das amostras e das soluções de calibração, que foi feita com a utilização de uma sonda de ultra-som imediatamente antes das determinações. Assim, uma alíquota de 10 ml da amostra e das soluções de calibração contendo o padrão interno, foi sonicada (130 W, 20 kHz) por 1 min.

⁷⁰ Gouveia, S. T. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Semelhante à Revisão Bibliográfica, a discussão dos resultados foi subdividida em três partes principais. Na primeira delas, serão discutidos os aspectos relacionados aos processos de combustão para as amostras de carvão e coque de petróleo. Na segunda parte serão apresentados os parâmetros otimizados, bem como os resultados obtidos para a determinação dos halogênios por cromatografia de íons. Na terceira e última parte serão discutidos os resultados obtidos para a determinação de Br, Cl e I por ICP OES e ICP-MS e, F por ISE. Será feita, ainda, uma comparação do método proposto por MIC com os obtidos utilizando outros métodos como extração e decomposição por via úmida em sistema fechado.

4.1. Calibração do forno de microondas

A potência efetivamente irradiada no interior da cavidade do forno de microondas foi determinada segundo as recomendações do fabricante do equipamento (conforme descrito no item 3.4 - *Materiais e Métodos*). A potência foi calculada através do aquecimento de uma massa conhecida de água colocada na cavidade do forno de microondas. Assim, a potência real calculada foi de 1047 W, correspondendo a 104,7% da potência nominal de 1000 W, selecionada para a calibração. Desta forma, a potência selecionada foi automaticamente corrigida pelo equipamento.

4.2. Decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)

O sistema de decomposição por combustão iniciada por microondas utilizado neste trabalho foi, anteriormente, aplicado para a decomposição de materiais biológicos,¹¹³ fármacos²⁰ e elastômeros¹¹⁹ para a posterior determinação de metais. Recentemente, este sistema foi utilizado, também, para a decomposição de petróleo, coque e resíduo de vácuo para determinação subsequente de cloro¹³² e enxofre.¹¹¹ Desta forma, no presente trabalho, algumas condições estabelecidas em trabalhos anteriores, como o tipo de iniciador para a ignição das amostras, bem como o volume e a concentração necessária, não foram avaliadas. Assim, o iniciador utilizado foi NH_4NO_3 6 mol l^{-1} e o volume escolhido foi 50 μl , que de acordo com trabalhos anteriores, é apropriado para dar ignição ao processo de combustão das amostras.^{55,112} Cabe destacar que a utilização de um pequeno volume de solução de NH_4NO_3 acarreta em baixos valores para os brancos analíticos, bem como uma menor probabilidade de

¹¹³ Mesko, M. F. *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

²⁰ Barin, J. S.; Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica (PPGCTF), UFSM, Santa Maria-RS, 2003.

¹¹⁹ Moraes, D. P. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

¹³² Pereira, J. S. F.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

¹¹¹ Mello, P. A.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

⁵⁵ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

¹¹² Mesko, M. F.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2004.

interferências na etapa de determinação dos halogênios, tanto por IC como por ICP OES, ICP-MS e ISE.

Diferentemente do sistema comercial de decomposição por MIC, o suporte de quartzo utilizado apresenta algumas vantagens quando comparado ao disponível comercialmente.¹¹² Dentre as vantagens, pode ser citada a maior eficiência no processo de refluxo da solução absorvedora, devido ao formato do suporte, e menor probabilidade de formação de fuligem.¹¹²

Durante a decomposição de carvão e coque de petróleo, foi observada uma maior eficiência na combustão quando este suporte foi utilizado, principalmente, pela menor formação de fuligem. Este fato pode estar relacionado com a menor massa de quartzo em contato com a chama durante a combustão e, ainda, pela maior superfície da amostra em contato com o oxigênio através das ranhuras na base do suporte. Estas características são importantes devido à grande dificuldade de decomposição destas amostras e, também, à suscetibilidade de algumas técnicas analíticas às interferências causadas pelo carbono orgânico residual.^{70,87} Cabe destacar, ainda, que o formato da parte superior do suporte auxilia na etapa de refluxo e, assim, o processo de lixiviação/absorção dos halogênios é melhorado. Ademais, a parte superior do suporte protege a tampa de PTFE do frasco de decomposição. Esta observação é importante no caso da combustão das amostras de carvão e coque de petróleo, onde as temperaturas atingidas durante a combustão são bastante elevadas e, dependendo das condições, poderiam danificar a tampa de PTFE.

4.3. Avaliação de parâmetros relacionados ao procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas

Alguns parâmetros relacionados ao procedimento de decomposição por MIC foram avaliados para obtenção de maior eficiência no processo de combustão das amostras de carvão e coque de petróleo. Neste sentido, também foram

¹¹² Mesko, M. F.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2004.

⁷⁰ Gouveia, S. T. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.

⁸⁷ Knapp, G., Maichin, B. *At. Spectrosc.* 19 (1998) 220-222.

otimizadas as condições visando à diminuição do consumo de reagentes e do tempo, assim como à obtenção de digeridos com características que fossem adequadas às diversas técnicas comumente utilizadas para a determinação de halogênios.

4.3.1. Determinação do tempo de combustão

A determinação do tempo de combustão foi feita conforme descrito no item 3.8.1 (*Materiais e Métodos*). Foi detectado, visualmente, o momento em que a amostra entrava em ignição e, conseqüentemente, também foi determinado o tempo que a amostra permanecia em combustão. Os resultados são mostrados na Tabela 6 para massas de amostra de 250 e de 500 mg.

Tabela 6. Tempo de ignição e duração da combustão durante a decomposição de carvão e coque de petróleo por MIC* (n=4).

Amostra	Tempo de ignição (s)	Duração da combustão (s)	
		250 mg de amostra	500 mg de amostra
Carvão	5 ± 1	52 ± 6	112 ± 10
Coque	6 ± 2	86 ± 9	165 ± 17

* resultados obtidos utilizando 20 bar de O₂, 6 ml de H₂O como solução absorvedora, 50 µl de NH₄NO₃ 6 mol l⁻¹ e 20 s de irradiação a 1400 W (n=4).

Conforme pode ser observado, não houve diferença significativa entre o tempo de ignição das amostras de carvão e de coque de petróleo (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). Foi observado que, como esperado, a duração da combustão foi proporcional ao aumento de massa das amostras. Entretanto, o tempo em que a amostra de coque de petróleo permaneceu queimando foi cerca de 40% superior ao da amostra de carvão.

Foram feitas, ainda, as determinações do tempo de ignição por meio da variação de pressão. Os tempos de ignição para carvão e coque de petróleo ficaram compreendidos entre 4 e 9 s, para as duas amostras (n=4). Desta forma, o tempo de ignição pôde ser determinado tanto pela variação da pressão, como pelo modo de visualização da queima.

As informações sobre o tempo de ignição e o tempo que a amostra permanece queimando são importantes para as definições relacionadas ao

método proposto como, por exemplo, o tempo de irradiação de microondas. Um outro fator importante foi que, após a combustão, o vapor de água gerado durante o processo leva de 5 a 7 min para condensação. Assim, foi tomado cuidado para que os frascos não tivessem suas pressões aliviadas antes que os vapores fossem completamente absorvidos na solução. Este aspecto pode ser relevante para minimizar perdas das espécies que podem estar presentes na fase de vapor. Uma discussão mais detalhada sobre o tempo de espera para o alívio da pressão dos frascos de decomposição é feita no item 4.3.4 (*Avaliação da solução absorvedora para os halogênios e do tempo de irradiação*).

4.3.2. Determinação da temperatura de combustão

A temperatura máxima atingida durante a combustão de carvão e coque de petróleo foi determinada a partir da modificação do programa de calibração do forno de microondas (item 3.5, *Materiais e Métodos*). A temperatura foi determinada com um pirômetro óptico que foi direcionado na amostra em combustão. Assim, foi feito um acompanhamento da temperatura de combustão e da temperatura máxima atingida. As temperaturas para a combustão de 250 mg de carvão e de coque de petróleo usando 20 bar de oxigênio foram, respectivamente, 1373 ± 24 e 1502 ± 91 °C ($n= 4$). A diferença de temperatura entre as amostras pode estar relacionada com a presença de material inorgânico (cerca de 27%) no carvão, que pode ocasionar uma diminuição na temperatura. Durante a combustão foi observada a emissão luz branca intensa, o que também evidencia a elevada temperatura atingida na combustão. Entretanto, mesmo com as elevadas temperaturas atingidas, nenhum dano foi observado nos suportes para as amostras nem nos frascos de decomposição. Ademais, não foram detectados problemas na tampa de PTFE, o que atesta a eficiência do suporte para sua proteção.

4.3.3. Determinação da pressão de oxigênio e da massa máxima de amostra

Para avaliar o processo de combustão de carvão e coque de petróleo usando MIC, foram observadas as pressões máximas atingidas durante o processo de combustão em função da variação da pressão inicial de oxigênio e da massa de amostra. Estes estudos foram feitos utilizando 6 ml de água como solução absorvedora, $50 \mu\text{l}$ de NH_4NO_3 6 mol l^{-1} como iniciador de combustão e

1400 W de irradiação por 1 min. Desta forma, primeiramente foi avaliada a influência da pressão inicial de oxigênio sobre a pressão máxima atingida no sistema, após foi verificada a pressão de oxigênio necessária para a combustão completa das amostras. Neste caso, foi feito um estudo mantendo-se a massa de amostra fixa em 200 mg e foi variada a pressão inicial de O₂ de 15 a 30 bar. Cabe destacar que a massa de amostra foi escolhida por razões de segurança de operação, pois o valor da pressão de operação não deve ultrapassar 80 bar. Assim, foram decompostos 200 mg de carvão e coque de petróleo e a pressão máxima atingida em cada caso foi registrada, conforme mostrado na Figura 11.

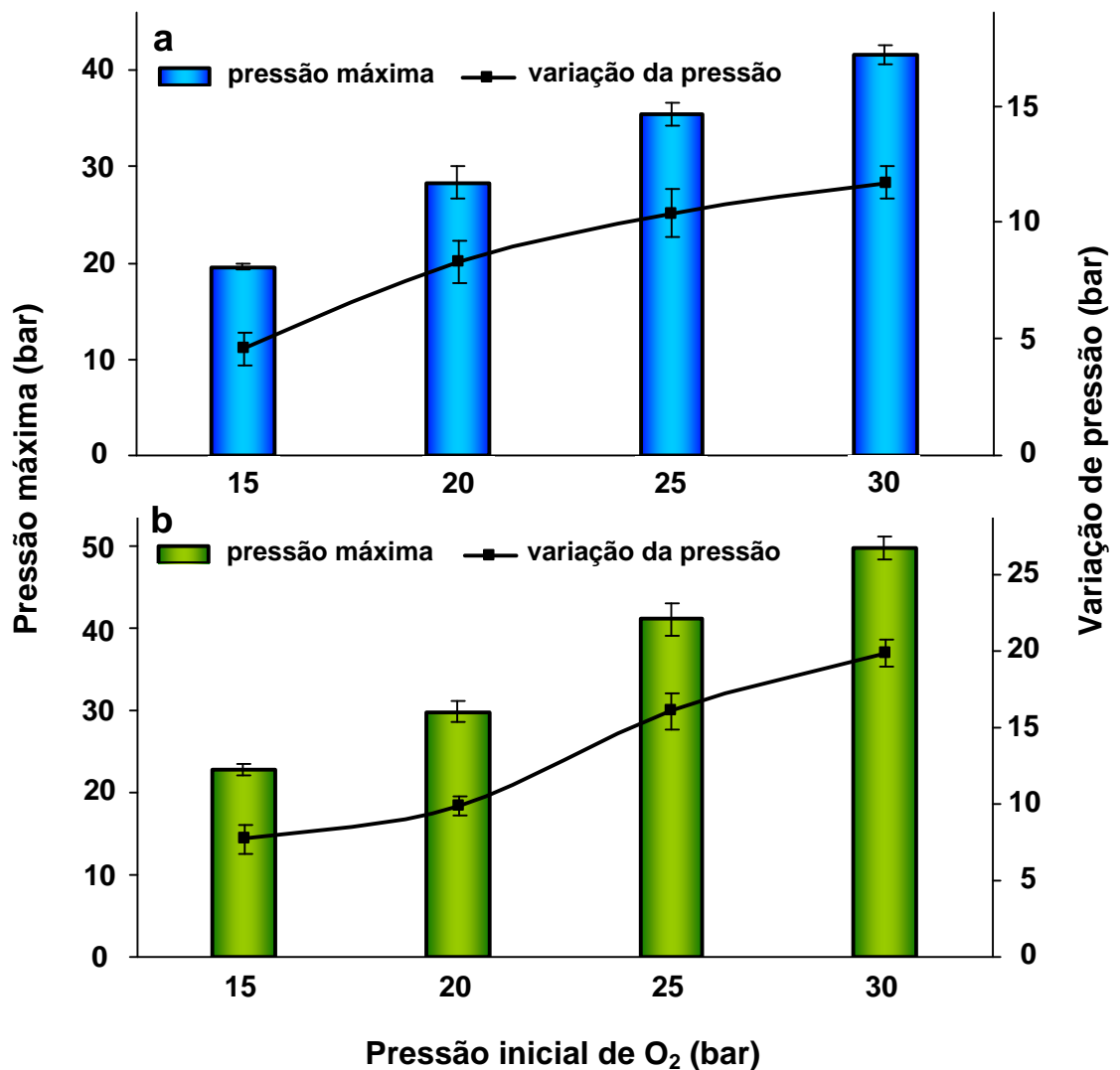


Figura 11. Pressão máxima atingida no sistema para diferentes pressões iniciais de oxigênio empregadas na decomposição de 200 mg de (a) carvão e (b) coque de petróleo por MIC (n=4).

Conforme esperado a pressão máxima atingida no sistema, durante a combustão de 200 mg das amostras, aumenta com o incremento da pressão inicial de oxigênio (Fig. 11). Portanto, se uma elevada pressão inicial de O_2 for utilizada poderá resultar em uma pressão máxima muito alta, o que poderia ocasionar riscos operacionais. Para a decomposição de 200 mg de carvão e utilização de pressão inicial de 30 bar, a pressão máxima foi cerca de 40 bar, valor que corresponde a 50% do valor máximo de pressão estabelecido em termos de segurança operacional (80 bar). Usando as mesmas condições para a combustão de 200 mg de coque de petróleo foi verificado que a pressão máxima atingida com 30 bar de pressão inicial de O_2 foi de, aproximadamente, 50 bar.

Posteriormente, foi avaliada influência da variação da massa de amostra, (100 a 500 mg), mantendo-se fixa a pressão de oxigênio em 20 bar. Assim, a pressão máxima atingida pelo sistema, bem como a variação da pressão foram monitoradas e os resultados obtidos são mostrados na Figura 12.

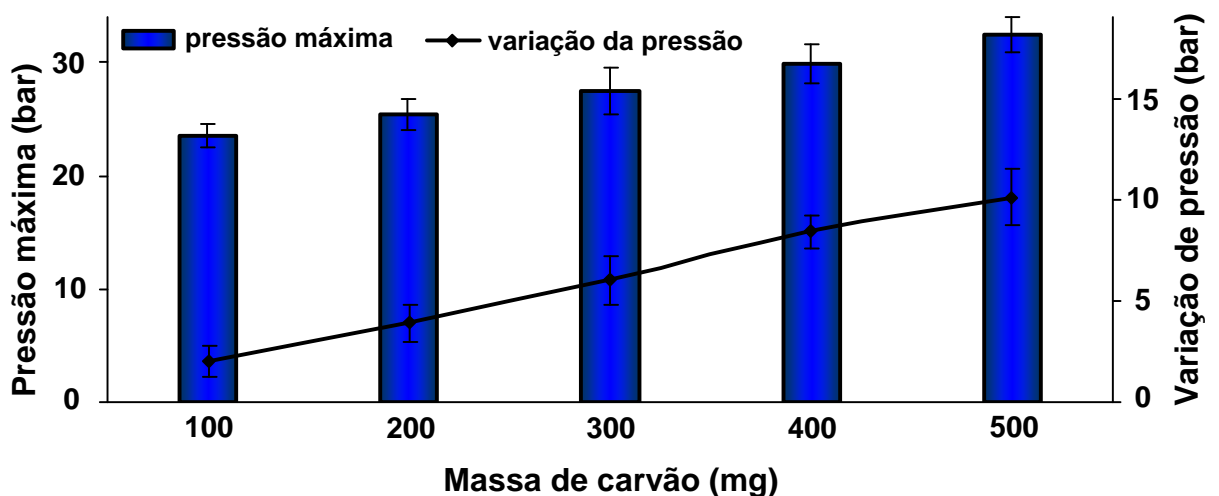


Figura 12. Pressão máxima e variação da pressão atingida em função da massa de carvão decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial de oxigênio (n=4).

Conforme pode ser observado na Figura 12, a pressão máxima atingida pelo sistema durante a combustão de carvão aumentou quase que linearmente com o incremento da massa de amostra. Comportamento semelhante foi observado para a combustão das amostras de coque de petróleo, conforme mostrado na Figura 13.

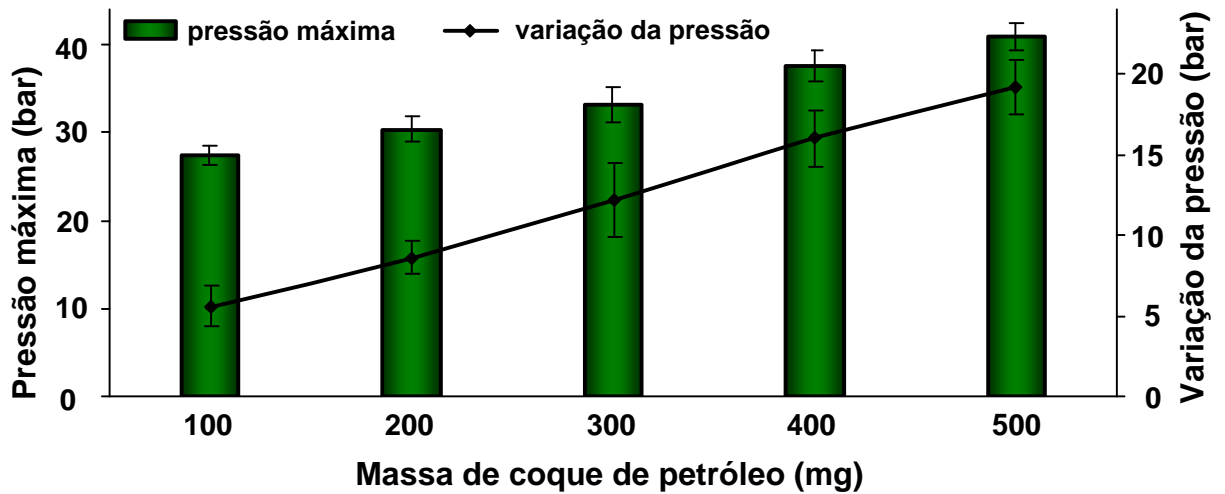


Figura 13. Pressão máxima e variação da pressão atingida em função da massa de coque de petróleo decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial de oxigênio (n=4).

Embora o comportamento seja semelhante para as duas amostras, a pressão máxima atingida durante a combustão de coque de petróleo foi, aproximadamente, 22% superior aos valores determinados para as amostras de carvão, sob as mesmas condições. Contudo, na combustão das amostras de coque de petróleo, os valores relativos à variação da pressão foram, geralmente, o dobro dos valores determinados para as amostras de carvão. Este fato pode estar relacionado com as características das amostras pois, como mencionado anteriormente, as amostras de carvão possuem material inorgânico na sua constituição e menor teor de carbono comparativamente ao coque de petróleo. Cabe destacar que os valores determinados para a pressão máxima e a variação da pressão durante a combustão das amostras de coque de petróleo são concordantes com os relatados em trabalhos anteriores para amostras semelhantes.^{111,132}

Assim, foi verificado que a combustão de 500 mg de carvão, bem como de coque de petróleo, sempre ocorreu de forma eficiente quando 20 bar de O₂ foram utilizados na etapa de pressurização. A pressão máxima atingida e a variação da

¹¹¹ Mello, P. A.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007

¹³² Pereira, J. S. F.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

pressão para a combustão de 500 mg das amostras são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7. Pressão máxima e variação da pressão, observadas no sistema para a combustão de 500 mg de carvão e de coque de petróleo (n=4).

Amostra	Pressão máxima (bar)	Variação da pressão (bar)
Carvão	32,4 ± 1,6	10,1 ± 1,4
Coque	40,8 ± 1,4	19,15 ± 0,9

decomposição com 20 bar de O₂, 6 ml de H₂O como solução absorvedora, 50 µl de NH₄NO₃ 6 mol l⁻¹, 60 s de irradiação a 1400 W (n=4).

Como pode ser observado, para uma mesma massa de amostra, a pressão máxima para as amostras de coque de petróleo foi sempre maior que para as amostras de carvão. Cabe salientar que para a decomposição de uma massa maior de amostra a pressão máxima atingida no sistema seria bastante elevada o que poderia ocasionar riscos operacionais. Ademais, estudos semelhantes feitos em trabalhos anteriores para a combustão de 600 mg de coque de petróleo demonstraram que a utilização de 20 bar de O₂ não era suficiente para a completa decomposição de desta amostra.¹¹¹

Assim, por motivos de segurança operacional e, para possibilitar que a mesma metodologia para a decomposição de carvão possa ser usada para a decomposição de coque de petróleo, admite-se que podem ser decompostos até 500 mg de amostra usando 20 bar de pressão inicial de O₂.

4.3.4. Avaliação da solução absorvedora para os halogênios e do tempo de irradiação

A escolha da solução absorvedora mais adequada para os elementos de interesse, após a combustão das amostras, é de extrema importância, pois o tipo e a concentração da solução, bem como o tempo de absorção podem não ser os mesmos para os diferentes analitos.^{45,55} Muitas vezes pode ser necessária a utilização de um agente redutor para prevenir perdas dos halogênios por

¹¹¹ Mello, P. A.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

⁴⁵ Doolan, K. J.; *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.

⁵⁵ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

volatilização.¹⁸ Ainda, soluções de carbonato de amônio, hidróxido de sódio e água tem sido, geralmente, utilizadas para a absorção de halogênios após a decomposição de carvão por combustão em sistemas como, por exemplo, a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger.^{45,65,104,122}

Segundo, alguns autores^{123,125} estas soluções são necessárias para evitar a volatilização das espécies na forma de X_2 ou HX (onde $X = Br, Cl, F$ e I), quando os frascos de decomposição são abertos. Contudo, as soluções absorvedoras devem ser compatíveis com as técnicas de determinação comumente utilizadas para halogênios. Assim, neste trabalho foi avaliada a capacidade de absorção das soluções de carbonato de amônio (em diferentes concentrações) e água. Estas soluções foram escolhidas em vista da maior adequação com as técnicas utilizadas para a determinação dos halogênios, principalmente, por IC. Ademais, soluções de hidróxido de sódio, por exemplo, podem ser inadequadas para o procedimento proposto em vista dos frascos de decomposição serem de quartzo.

Um outro fator que deve ser considerado é que, dependendo da concentração da solução de NaOH, podem ser ocasionados alguns problemas nas determinações feitas por ICP OES e ICP-MS. No caso destas técnicas, existem estudos na literatura evidenciando que elevadas concentrações de sódio no plasma podem modificar as características do mesmo, causando interferências durante a determinação.⁸⁴

Para a avaliação da solução absorvedora foram feitos ensaios de recuperação com a adição de uma solução de concentração conhecida dos halogênios nos comprimidos de carvão. Simultaneamente à avaliação da solução absorvedora foi investigado, também, o programa de irradiação de microondas ao qual as amostras foram submetidas, sendo este de 1 min (quando foi feita somente a combustão, sem refluxo) e 5 min (quando a combustão foi seguida de uma etapa de refluxo). Foram queimados 500 mg de carvão com 20 bar de oxigênio de pressão inicial. As soluções absorvedoras avaliadas foram água e carbonato de amônio 10, 50, 100 e 200 mmol l⁻¹ e as determinações foram feitas

¹⁸ Awad, W. I. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 36 (1966) 339-345.

⁴⁵ Doolan, K. J.; *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.

⁶⁵ Geng, W. *et al.*; *Fuel* 86 (2007) 715-721.

¹⁰⁴ Martinez-Tarazona, R.; Cardin, J. M.; *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.

¹²² Nadkarni, R. A.; Pond, D. M.; *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.

¹²³ Naozuka, J. *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 917-921.

¹²⁵ Narda, F.; Toniolo, R.; Bontempelli, G.; *Anal. Chim. Acta* 436 (2001) 245-252.

⁸⁴ Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S.; *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, Blackie: New York, 1992, pp. 148-152.

por IC. É importante destacar que este estudo foi feito para a combustão das amostras de carvão e, posteriormente, as condições otimizadas foram aplicadas para a combustão das amostras de coque de petróleo.

Contudo, em alguns trabalhos tem sido mostrado que a recuperação dos halogênios após a etapa de combustão é dependente, também, do tempo de contato dos vapores gerados com a solução absorvedora. Neste caso, quando sistemas como a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger são utilizados na decomposição de carvão para posterior determinação de halogênios, geralmente, é necessário esperar de 15 min a 1 h para a completa absorção dos analitos.^{45,56,65,104} Ademais, em um trabalho empregando MIC para decomposição de amostras biológicas,¹¹² foi relatado que são necessários de 5 a 7 min para a completa condensação dos vapores de água, gerados durante a combustão, na solução absorvedora. Desta forma, neste trabalho foram avaliadas as recuperações para os halogênios em função do tempo de espera para a absorção dos vapores gerados durante a combustão. Neste caso, após o processo de combustão (1 min de radiação microondas), foram esperados 7 ou 30 min para o alívio da pressão interna dos frascos de decomposição. Estes tempos foram comparados com a adição de uma etapa de refluxo da solução absorvedora (5 min de radiação microondas). Cabe destacar que, para a aplicação da etapa de refluxo, não foi preciso que os frascos fossem previamente abertos. Todavia, neste caso foi necessário que se esperasse 20 min para o resfriamento da solução absorvedora. Assim, somente após o resfriamento, os frascos de decomposição foram abertos.

Inicialmente, durante as determinações dos halogênios por IC, foi observado que as concentrações de Cl nos brancos eram relativamente elevadas para todas as soluções absorvedoras utilizadas. Como é bem relatado na literatura,^{17,94} a etapa de preparo da amostra pode estar sujeita a erros pela contaminação e este fato pode ser verificado através dos valores dos brancos no procedimento. Assim, na tentativa de solucionar este problema, foi feita a

⁴⁵ Doolan, K. J.; *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.

⁵⁶ Flores, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁶⁵ Geng, W. *et al.*; *Fuel* 86 (2007) 715-721.

¹⁰⁴ Martinez-Tarazona, R.; Cardin, J. M.; *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.

¹¹² Mesko, M. F.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2004.

¹⁷ Arruda, M. A. Z.; Santelli, R. E.; *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.

⁹⁴ Krug, F. J.; Junior, D. S.; Erros sistemáticos no preparo de amostras, in: Krug, F. J. (Ed.); Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, pp. 5-49.

descontaminação de todos os materiais empregados no procedimento de decomposição por MIC (frascos de quartzo, suportes de quartzo, haste de vidro para remover o suporte de quartzo do frasco) com HNO_3 concentrado e, após, todo o material foi novamente descontaminado sob aquecimento com água. O material foi seco utilizando um fluxo de argônio (sistema para decomposição por MIC) ou em capela de fluxo laminar (para secagem do papel filtro). O papel filtro utilizado foi descontaminado de acordo com o procedimento descrito no item 3.3 (*Materiais e Métodos*). Após este procedimento de descontaminação, foi verificado que os valores para os brancos sofreram redução para valores inferiores a $30 \mu\text{g l}^{-1}$ de Cl na solução final.

As recuperações para Br, Cl, F e I, após a combustão de carvão, são mostradas na Figura 14. Após a combustão (1 min de radiação microondas) foi esperado 7 min para o alívio da pressão dos frascos de decomposição.

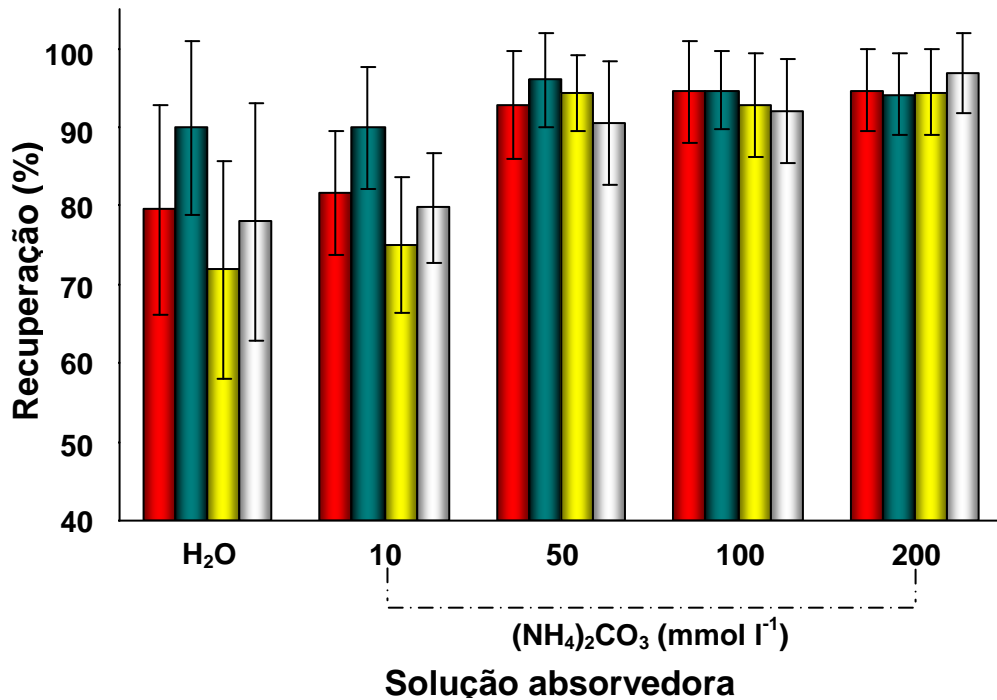


Figura 14. Influência da solução absorvedora para a determinação de ■ Br, ■ Cl, ■ F e ■ I em carvão usando o procedimento de combustão iniciada por microondas sem refluxo (7 min de espera) e determinação por IC (massa de amostra=500 mg, n=4).

Como pode ser observado na Figura 14, as recuperações para os halogênios, quando água ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} foram utilizados como solução absorvedora, ficaram compreendidas entre 72 e 90%. Nestas condições, os valores mais baixos foram para F, usando água como solução absorvedora, e os mais elevados foram para Cl, usando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} . Nestas condições, coeficientes de variação (CV) entre 7 e 15% foram observados. Contudo, quando a concentração de carbonato de amônio foi aumentada para 50 mmol l^{-1} as recuperações foram de 93% para Br, 96% para Cl, 94% para F e 90% para I. Quando a concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ foi de 100 e 200 mmol l^{-1} , a recuperação para todos os halogênios, praticamente, não foi melhorada. Todavia, com o uso destas concentrações (50, 100 ou 200 mmol l^{-1}) de carbonato de amônio os CVs foram inferiores a 8%.

Na Figura 15 são mostradas as recuperações para os halogênios, após a combustão de 500 mg de carvão, onde foi esperado 30 min para a despressurização dos frascos de decomposição.

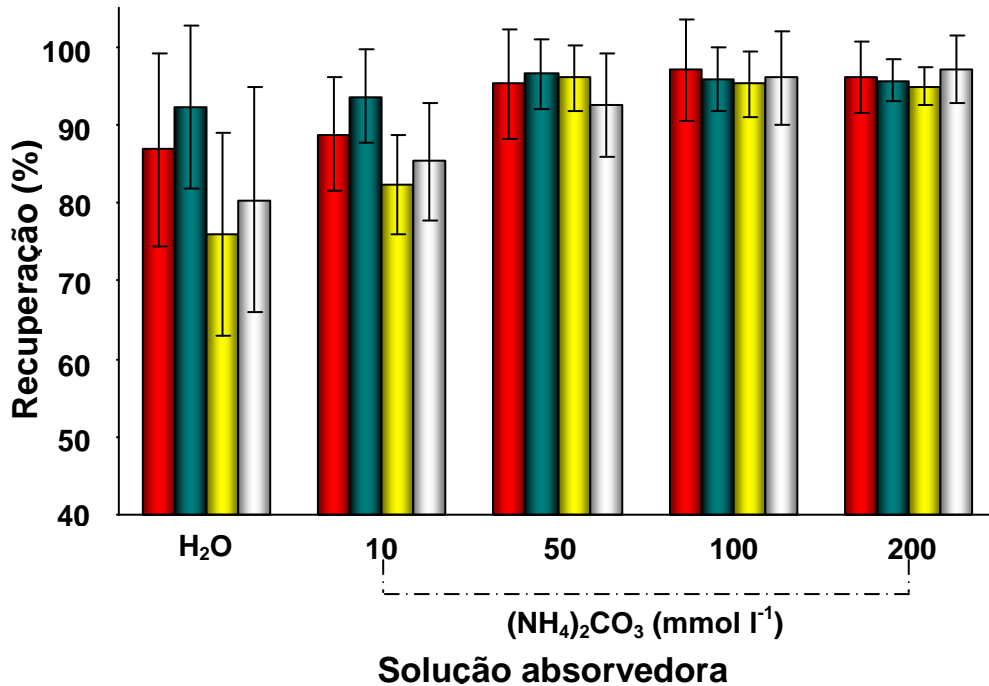


Figura 15. Influência da solução absorvedora para a determinação de ■ Br, ■ Cl, ■ F e ■ I em carvão usando o procedimento de combustão iniciada por microondas sem refluxo (30 min de espera) e determinação por IC (massa de amostra=500 mg, n=4).

Como pode ser observado na Figura 15, usando água como solução absorvedora, as recuperações para F e I foram abaixo de 80%. Contudo, valores superiores foram encontrados para Br e Cl, que se situaram em torno de 85 e 91%, respectivamente. Além disso, nestas condições, o coeficiente de variação foi maior que 11%. Quando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} foi utilizado, o aumento dos valores para as recuperações de F e I foi mínimo, aproximadamente, 5%. Praticamente as mesmas recuperações (quando água foi utilizada) foram encontradas para Br e Cl. Com a utilização de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ em concentrações de 50 a 200 mmol l^{-1} , as recuperações para os halogênios foram sempre superiores a 92% e os CVs foram acima de 4%. Contudo, os melhores resultados foram obtidos para I, onde a recuperação foi de, aproximadamente, 97%. Como pode ser observado nas Figuras 14 e 15, não ocorreu diferença significativa na recuperação dos halogênios, para as diferentes soluções absorvedoras avaliadas, com o alívio da pressão interna dos frascos de decomposição em 7 ou 30 min.

Adicionalmente, foram feitos estudos aplicando uma etapa de refluxo após a etapa de combustão. Neste caso, as mesmas soluções absorvedoras para Br, Cl, F e I foram avaliadas, conforme mostrado na Figura 16.

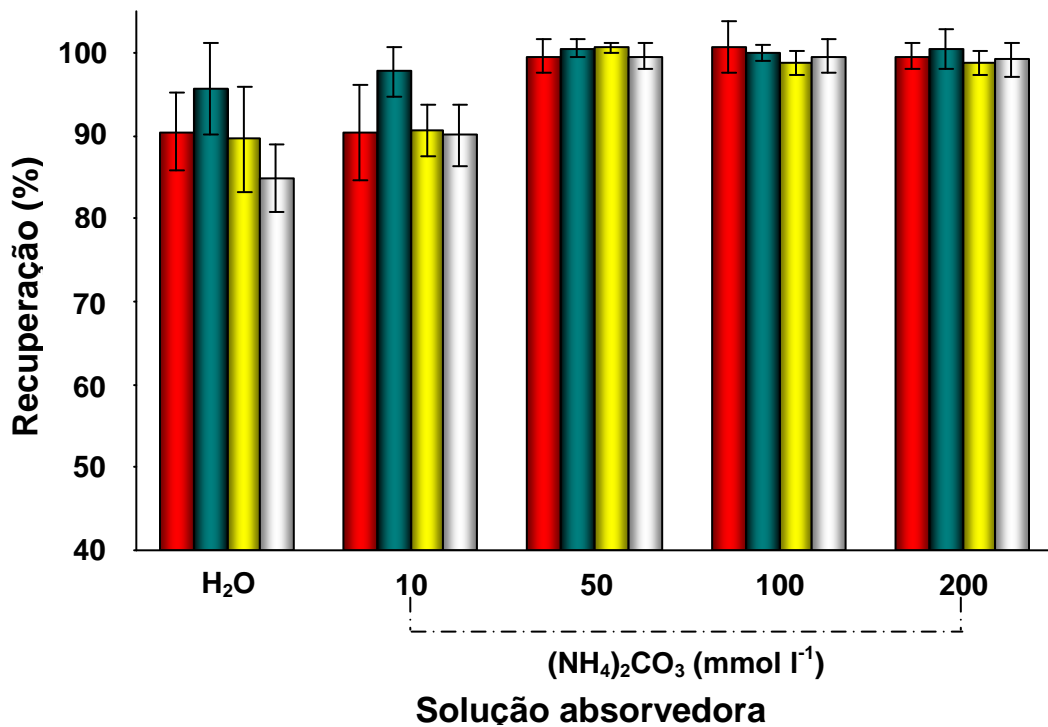


Figura 16. Influência da solução absorvedora para a determinação de Br, Cl, F e I em carvão usando o procedimento de combustão iniciada por microondas com etapa adicional de refluxo (5 min) e determinação por IC (massa de amostra=500 mg, n=4).

Conforme pode ser observado na Figura 16, recuperações superiores a 87% foram encontradas para todos os analitos usando água como solução absorvedora e os CVs foram inferiores a 6%. Entretanto, a recuperação máxima obtida para Cl foi 96%.

Quando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} foi utilizado como solução absorvedora as recuperações para F e I não foram significativas, sendo aumentadas em 5% comparativamente a utilização de água como solução absorvedora. Contudo, usando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1} as recuperações foram em torno de 100% para todos os halogênios e os CVs foram inferiores a 3%. Ademais, quando concentrações maiores de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ foram utilizadas, as recuperações foram, praticamente, as mesmas obtidas com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1} . Este comportamento pode estar relacionado com a alteração do pH das soluções absorvedoras após o processo de combustão das amostras. Como pode ser

observado na Tabela 8, quando soluções de carbonato de amônio com concentrações entre 50 e 200 mmol l⁻¹ foram utilizadas, o pH foi reduzido após a combustão das amostras, mas sempre permaneceu com valores acima de 7. Entretanto, com concentrações inferiores a 50 mmol l⁻¹ de (NH₄)₂CO₃ ou com água como solução absorvedora o pH ficou compreendido entre 3 e 1. De acordo com alguns autores^{64,125} para evitar a volatilização dos halogênios é necessário que o pH das soluções absorvedoras seja levemente alcalino o que não foi obtido com o uso destas soluções (água ou 10 mmol l⁻¹ de (NH₄)₂CO₃).

Tabela 8. Determinação do pH das soluções absorvedoras, antes e após a combustão (300 mg de carvão, 20 bar de oxigênio, n=4).

Solução	pH antes da combustão	pH após a combustão	
		Sem refluxo	Com refluxo
H ₂ O	5,64	2,15 ± 0,11	1,39 ± 0,09
(NH ₄) ₂ CO ₃ 10 mmol l ⁻¹	8,56	3,33 ± 0,09	2,17 ± 0,05
(NH ₄) ₂ CO ₃ 50 mmol l ⁻¹	8,64	7,92 ± 0,58	7,14 ± 0,13
(NH ₄) ₂ CO ₃ 100 mmol l ⁻¹	8,66	8,18 ± 0,08	7,67 ± 0,19
(NH ₄) ₂ CO ₃ 200 mmol l ⁻¹	8,79	8,48 ± 0,17	8,10 ± 0,06

Pode-se observar, também, que as soluções que sofreram refluxo após a combustão, apresentaram um pH ligeiramente inferior àquelas que não sofreram este processo. Este fato pode estar relacionado com a maior dissolução de CO₂ na solução absorvedora, pois um comportamento semelhante foi observado quando água foi utilizada. Contudo, esta pequena alteração do pH não foi significativa nas recuperações dos analitos. Assim, as melhores recuperações obtidas para os halogênios quando a etapa de refluxo foi aplicada pode ser explicada pela alta eficiência na lavagem das paredes internas do frasco de decomposição e do suporte para a amostra, quando comparado com processos manuais (como, por exemplo, frasco de Schöniger e bomba de combustão). Este aspecto pode ser considerado a principal diferença de outros sistemas de decomposição por combustão onde a etapa de refluxo não pode ser aplicada.^{5,6} Sob este aspecto, a

⁶⁴ Gélinas, Y.; Krushevska, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

¹²⁵ Narda, F.; Toniolo, R.; Bontempelli, G.; *Anal. Chim. Acta* 436 (2001) 245-252.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2361-02, 2002.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3761-96, 1996 (reapproved 2002).

etapa de refluxo auxilia na obtenção de recuperações quantitativas para os halogênios, com menores coeficientes de variação.

Durante este estudo, foi observado um alargamento do sinal quando os halogênios foram determinados por IC nas soluções de referência e nas amostras em diferentes concentrações de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, como pode ser observado na Figura 17.

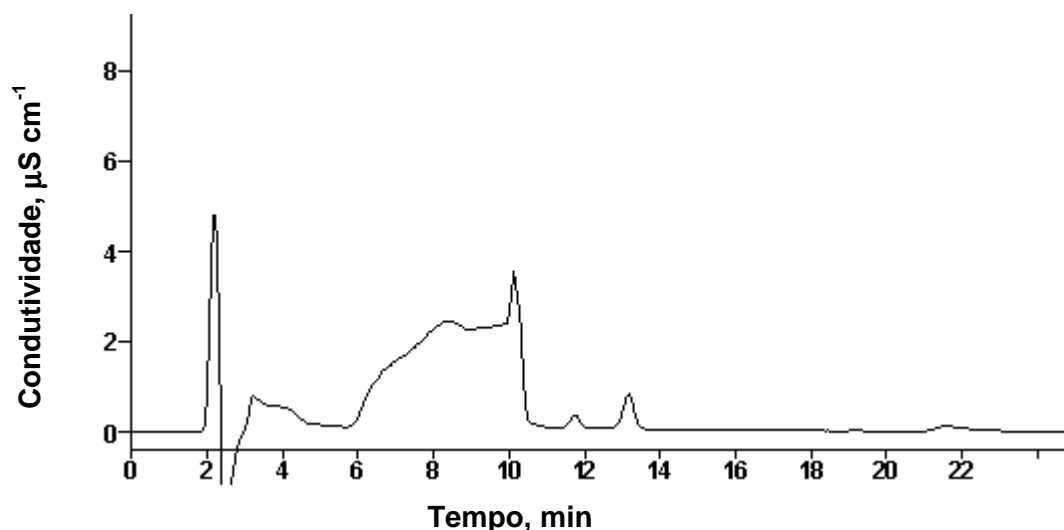


Figura 17. Cromatograma obtido para solução de referência de $500 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol l^{-1} usando solução de Na_2CO_3 $3,2 \text{ mmol l}^{-1}$ como fase móvel.

Como pode ser observado no cromatograma (Fig. 17), ocorreram problemas na eluição dos halogênios dificultando, assim, a identificação. Em trabalho empregando MIC para a decomposição de petróleo extrapesado, coque de petróleo e resíduo de vácuo foi relatado um comportamento semelhante durante as determinações de Cl por IC.¹³² Para minimizar este efeito, o autor utilizou água como solução absorvedora.

Entretanto, no presente trabalho, melhores recuperações para todos os halogênios foram obtidas quando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1} foi utilizado como solução absorvedora. Porém, nesta concentração de carbonato de amônio ocorreram problemas durante a eluição dos analitos. Neste caso, foi feito um estudo da concentração apropriada de carbonato de amônio para a utilização na determinação dos halogênios por IC. Assim, usando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3 mmol l^{-1} , não

¹³² Pereira, J. S. F.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

foram observados problemas durante a eluição dos analitos. Desta forma, previamente às determinações por IC, as amostras preparadas em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1} foram diluídas à concentração final igual ou inferior a 3 mmol l^{-1} de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para contornar este problema. Ademais, nestas condições, as soluções de referência para a calibração do cromatógrafo de íons puderam ser preparadas em água, pois não foi observada nenhuma alteração do sinal.

Outro fator que deve ser considerado durante as determinações por IC é o pH das soluções de calibração e da amostra para evitar possíveis danos à coluna ou, ainda, causar modificações nos tempos de retenção dos analitos. Para a coluna utilizada neste trabalho, o pH das amostras deve estar entre 3 e 12. Desta forma, foi feita a determinação do pH das soluções, antes e após a combustão, conforme mostrado na Tabela 8. Os valores de pH após a combustão de 300 mg de carvão foram sempre superiores a 3, com exceção das amostras que tiveram água como solução absorvedora ou com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} aplicando a etapa de refluxo após a combustão. Assim, nestes casos o ajuste do pH foi feito com uma solução de NaOH. Adicionalmente, para verificar a influência do pH no tempo de retenção (t_R) dos halogênios, foi feito um estudo usando soluções de referência com pH 5 e 8. Os cromatogramas obtidos são mostrados na Figura 18.

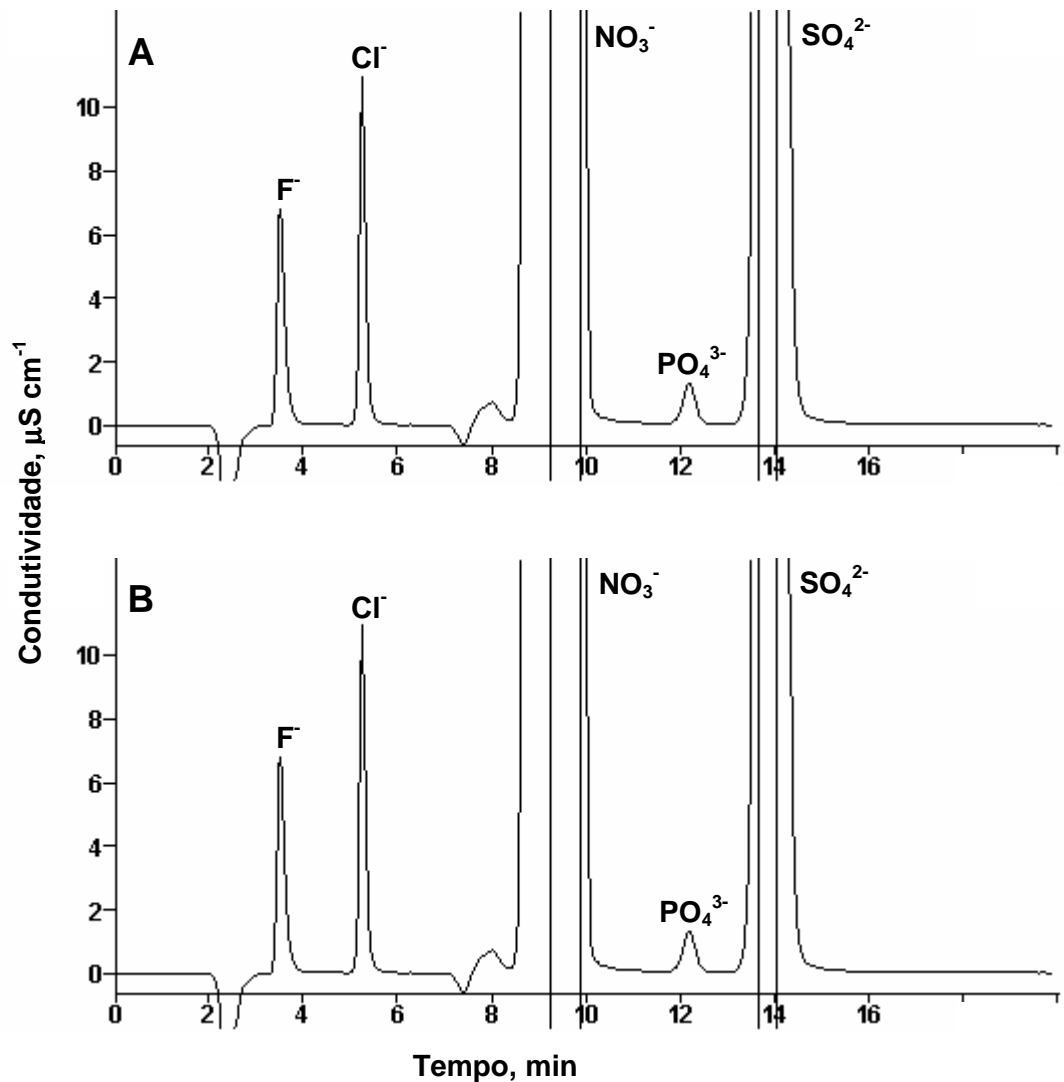


Figura 18. Cromatogramas obtidos para solução de referência de $500 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em água, em (A) pH 5 e (B) pH 8.

Como pode ser observado na Figura 18, os tempos de retenção não foram modificados, significativamente, com a alteração do pH da amostra.

Como a solução absorvedora mais apropriada para os halogênios foi a de carbonato de amônio, investigou-se a possibilidade de utilização desta solução como fase móvel. A concentração avaliada foi a mesma previamente otimizada para a solução de carbonato de sódio ($3,2 \text{ mmol l}^{-1}$). A Figura 19 mostra o cromatograma obtido nestas condições.

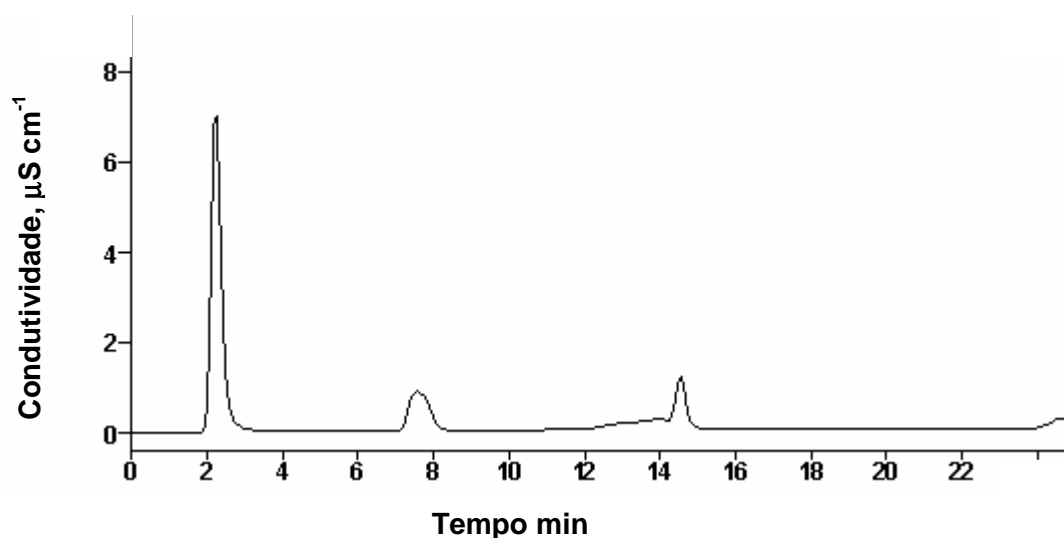


Figura 19. Cromatograma obtido para solução de referência de $500 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3 mmol l^{-1} usando solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $3,2 \text{ mmol l}^{-1}$ como fase móvel.

Como pode ser observado, os halogênios não foram eficientemente eluídos sob estas condições, o que dificultou a identificação dos mesmos. Este fato pode ser justificado pela maior interação dos ânions com os íons sódio quando comparado com os íons amônio da fase móvel. Foi observado, também, que a condutividade passou de $13,84 \mu\text{S cm}^{-1}$ para $14,26 \mu\text{S cm}^{-1}$ quando a fase móvel foi modificada. Assim, a fase móvel mais apropriada para a eluição dos halogênios foi a solução de carbonato de sódio $3,2 \text{ mmol l}^{-1}$.

De um modo geral, o uso de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1} foi adequada para a absorção de Br, Cl, F e I. Ademais, não foi observada nenhuma interferência durante a determinação destes analitos por IC, pois as soluções foram diluídas para uma concentração final de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3 mmol l^{-1} . Cabe destacar que, a aplicação de uma etapa de refluxo após a combustão auxiliou na recuperação quantitativa dos halogênios e, os valores para os brancos foram, relativamente, baixos nestas condições.

4.4. Determinação de bromo, cloro, flúor e iodo em carvão e coque de petróleo após decomposição por MIC

Após as otimizações do procedimento para a decomposição de carvão e coque de petróleo por MIC e dos ajustes das condições por IC, foram feitas as determinações dos halogênios. Adicionalmente, foram feitas as determinações de Br, Cl e I por ICP OES e ICP-MS e F por ISE, como forma de mostrar a eficiência da decomposição por MIC, bem como a sua aplicabilidade para a utilização dos digeridos em outras técnicas de detecção dos halogênios.

4.4.1. Determinação dos halogênios por IC após decomposição das amostras por MIC

Após as otimizações da etapa de decomposição por MIC e o ajuste das condições cromatográficas, conforme mostrado na Tabela 9, foram feitas as determinações de Br, Cl, F e I por IC nos CRMs, assim como nas amostras de carvão (identificada como “carvão A”) e de coque de petróleo (identificada como “coque A” e “coque B”).

Tabela 9. Condições operacionais otimizadas para a decomposição por MIC e determinação de halogênios por IC.

Parâmetro	Condições operacionais
MIC	
Solução absorvedora	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l ⁻¹
Etapa de refluxo	Com etapa de refluxo (5 min)
Pré-tratamento da amostra	Cominuição e prensagem
Papel filtro	Baixo teor de cinzas (“sem cinzas”)
Iniciador de combustão	50 µl de NH_4NO_3 6 mol l ⁻¹
Pressão de oxigênio	20 bar
Massa de amostra	Até 500 mg
IC	
Fase estacionária	Amônio quaternário em poli(álcool vinílico)
Fase móvel	Na_2CO_3 (3,2 mmol l ⁻¹) e NaHCO_3 (1 mmol l ⁻¹)
Vazão da fase móvel	0,7 ml min ⁻¹
Alça de amostragem	100 µl
Escala de condutividade do detector	100 µS cm ⁻¹
Pressão normal da coluna	7 a 8 MPa

O perfil do cromatograma obtido para a decomposição do CRM NIST 1632c por MIC é mostrado na Figura 20. Cabe destacar que para estas determinações, como foi mencionado anteriormente, não foi necessário o ajuste do pH das soluções de calibração, nem das amostras decompostas por MIC.

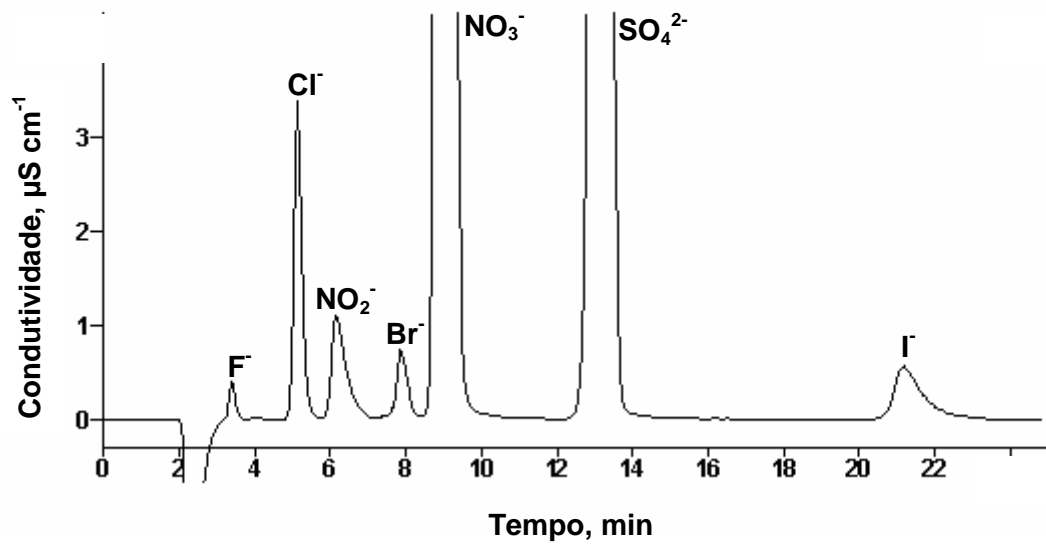


Figura 20. Cromatograma típico para a determinação de halogênios por IC, após a decomposição por MIC de material de referência certificado (NIST SRM 1632c) com adição de $2,5 \text{ mg l}^{-1}$ de iodeto na solução.

Como pode ser observado, a linha base permaneceu estável durante a determinação e houve uma boa resolução dos picos para todos os analitos. Cabe destacar que, como o valor para iodo não é certificado neste material foi feita a adição de uma concentração conhecida de iodeto para a observação do tempo de retenção na amostra. Após a identificação dos t_R correspondentes aos analitos, de acordo com a curva de calibração, foi feita a quantificação dos halogênios nos CRMs. Os valores determinados e as concordâncias com os valores certificados são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos para a decomposição dos CRMs por MIC e determinação de halogênios por IC, n=4.

Elemento	CRM	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concordância (%)
Br	NIST 1632c	18,7 \pm 0,4	18,5 \pm 0,2	98,3
Cl	BCR 181	1380 \pm 50	1424 \pm 42	103,2
	NIST 1632b	1260*	1228 \pm 31	97,5
	NIST 1632c	1139 \pm 41	1119 \pm 27	98,2
F	BCR 40	111,4 \pm 8,5	110,3 \pm 3,1	99,0
	NIST 1632b	41,7 \pm 3,2	40,9 \pm 1,9	98,1
	NIST 1632c	72,7 \pm 6,8	71,5 \pm 2,3	98,3

Foram obtidas boas concordâncias entre o valor certificado, ou informado, com os resultados obtidos para os CRMs de carvão e coque analisados. Foi aplicado o teste *t-student* para comparação dos resultados obtidos com os valores certificados e foi verificado que não houve diferença estatística entre eles.

Usando as mesmas condições para a decomposição por MIC e determinação de halogênios por IC, foi feita a decomposição da amostra de “carvão A”. O perfil cromatográfico obtido para a determinação dos halogênios nesta amostra pode ser observado na Figura 21.

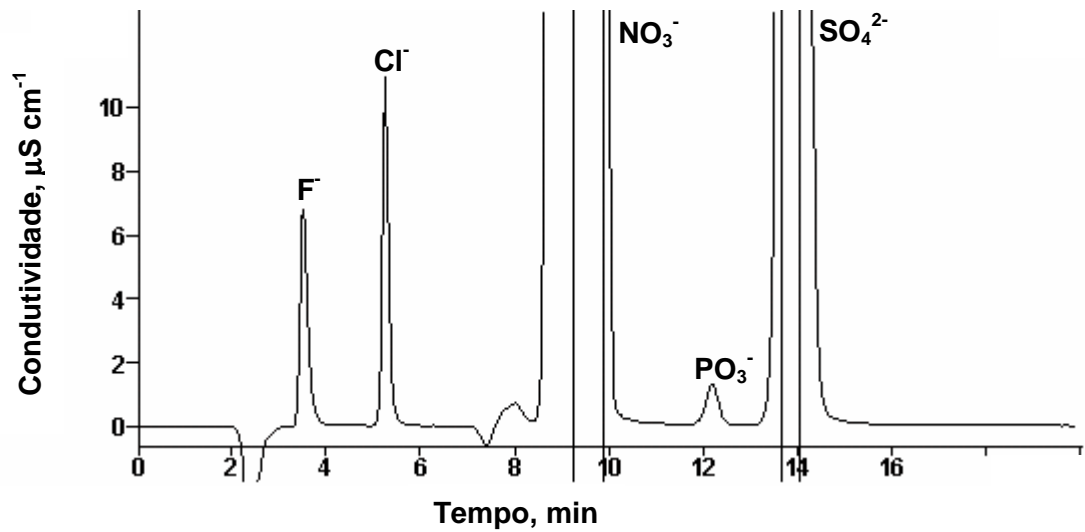


Figura 21. Cromatograma obtido para a determinação de halogênios por IC, após a decomposição de 500 mg de carvão por MIC.

De acordo com o observado nas Figuras 20 e 21, o perfil cromatográfico para a amostra e o material de referência certificado foi bastante semelhante. Entretanto, devido às baixas concentrações de bromo e iodo nas amostras de carvão, não foi possível observar os sinais para estes elementos. Neste caso, foi feita a adição de uma massa conhecida destes elementos anteriormente a decomposição das amostras, sendo que as recuperações foram de 99% para Br e 96% para I. Semelhante ao comportamento mostrado na Figura 21 para a determinação dos halogênios no CRM, NIST 1632c, os tempos de retenção para Br e I foram de 7,61 e 21,74 min, respectivamente.

Com as mesmas condições mostradas na Tabela 9, foi feita a determinação dos halogênios por IC nas amostras de coque de petróleo. O perfil cromatográfico para esta determinação é mostrado na Figura 22. Neste caso, como as concentrações dos halogênios determinadas nestas amostras são inferiores as encontradas nas amostras de carvão, foi feita uma ampliação da escala para melhor visualização dos sinais para os halogênios.

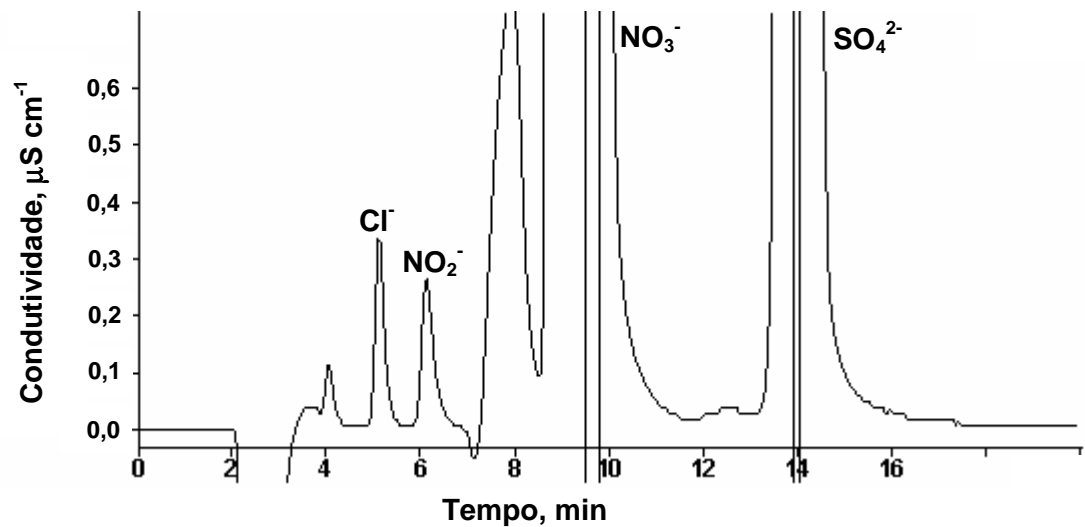


Figura 22. Cromatograma típico para a determinação de halogênios por IC, após a decomposição por MIC de 300 mg de coque de petróleo.

Após a identificação dos picos (Fig. 22) observou-se a presença de um sinal com t_R semelhante ao do fluoreto. Assim, foi feita a adição de uma concentração conhecida de flúor na amostra anteriormente a determinação por IC. Nestas condições, o sinal para fluoreto foi recuperado em, aproximadamente, 100% e o sinal anteriormente detectado permaneceu com o mesmo t_R . Adicionalmente, foi feita a determinação de fluoreto por ISE e os valores determinados foram abaixo do limite de detecção obtidos por esta técnica ($0,05 \text{ mg l}^{-1}$). Portanto, o sinal próximo ao t_R do fluoreto pode ser proveniente de outras espécies que possuem pouca interação com a coluna cromatográfica e, com as condições utilizadas, não puderam ser identificadas.

Como o CRM de coque de petróleo analisado só apresenta valor certificado para Cl, foram feitos ensaios de recuperação de Br, F e I nesta amostra e as recuperações foram superiores a 95% para todos os analitos. Entretanto, as concentrações de Br, F e I nas amostras de coque de petróleo analisadas são inferiores aos limites de detecção obtidos para estes elementos por IC.

Avaliando os cromatogramas obtidos (Figs. 20, 21 e 22), pode-se observar que, entre 8 e 14 min, aproximadamente, ocorre um aumento significativo da condutividade, ultrapassando a escala estipulada. Esta situação ocorre devido à elevada concentração de nitrato e sulfato presente nas amostras. De acordo com o que tem sido relatado na literatura, concentrações relativamente elevadas de

nitrito e sulfato podem interferir nas determinações dos halogênios por IC.^{85,144} Todavia, este efeito não foi observado para as amostras analisadas, mesmo com concentrações de enxofre em torno de 1,6%. Ademais, o nitrito presente na solução, além de ser proveniente das amostras, pode estar relacionado com a adição de nitrito de amônio utilizado como iniciador de combustão e com a descontaminação dos frascos e dos suportes de quartzo que é feita com HNO₃. Contudo, o pico para nitrito também foi identificado e este, também, não interferiu nas determinações dos halogênios. Sendo assim, as concentrações de Br, Cl, F e I determinadas por IC, nas amostras de carvão e coque de petróleo, são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11. Concentração de Br, Cl, F e I presente nas amostras determinadas por IC, após decomposição por MIC, n=4.

Amostra	Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	F ($\mu\text{g g}^{-1}$)	I ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Carvão A	$\leq 2,5$	$206,9 \pm 4,6$	$175,2 \pm 7,2$	≤ 3
Coque A	$\leq 2,5$	$22,19 \pm 0,93$	$\leq 0,25$	≤ 3
Coque B	$\leq 2,5$	$22,12 \pm 0,89$	$\leq 0,25$	≤ 3

Como pode ser observado na Tabela 11, as concentrações de Br e I nas amostras de carvão e de coque de petróleo estão abaixo do limite de detecção obtidos por IC. Flúor, embora esteja presente em concentrações elevadas na amostra de carvão, nas amostras de coque de petróleo está presente em concentrações abaixo do limite de detecção. A concentração de Cl na amostra de carvão é, aproximadamente, 100 vezes superior às concentrações de Cl nas amostras de coque de petróleo. Como o coque de petróleo é um subproduto da destilação do petróleo, as concentrações relativamente baixas de Cl nestas amostras podem estar relacionadas com o processo de remoção da água do mar emulsionada no petróleo.¹⁰⁵

⁸⁵ Kaiser, E.; Rohrer, J. S.; Jensen, D.; *J. Chromatogr. A* 920 (2001) 127-133.

¹⁴⁴ Schmidt, N.; Biesaga, M.; Seubert, A.; *Microchim. Acta* 146 (2004) 119-128.

¹⁰⁵ Matar, S., *Chemistry of petrochemical process*, 2nd ed., Gulf Publishing Company: Houston, 2000, pp. 49-111.

4.4.2. Brancos analíticos e limites de detecção para Br, Cl, F e I

Uma das dificuldades de se determinar baixas concentrações de diversos elementos está relacionada com os elevados valores encontrados para os brancos. No caso da determinação de halogênios, podem ser destacados os valores geralmente elevados para os brancos de Cl. Contudo, é relevante destacar que com a utilização do sistema proposto para a decomposição de carvão e de coque de petróleo, os brancos foram sempre baixos, com valores para Br, Cl, F e I inferiores a 0,2, 30,0, 0,05 e 0,25 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectivamente. Este resultado foi atribuído, em parte, ao uso de frascos de quartzo fechados para a decomposição das amostras e à utilização de soluções diluídas. Todavia, os baixos valores para os brancos, principalmente para Cl, podem ser atribuídos, também, a uma maior eficiência na etapa de limpeza dos frascos de decomposição e do suporte para as amostras. A descontaminação foi, primeiramente, conduzida com HNO_3 concentrado e aquecimento com radiação microondas por 5 min e, após, foi aplicada uma nova etapa de aquecimento de 5 min utilizando água. Outro fator relevante, que pode ser destacado, é que o ar dos laboratórios onde foram feitas decomposições das amostras e as determinações dos halogênios é filtrado e a pressão das salas é positiva, minimizando, assim, a possibilidade de contaminação.

Cabe, ainda, salientar que, com a utilização das técnicas de IC, ICP OES, ICP-MS e ISE para a determinação de halogênios, foram obtidos limites de detecção relativamente baixos quando o procedimento por MIC foi utilizado para a decomposição de 500 mg de amostra de carvão e de coque de petróleo. Os LODs obtidos por estas técnicas são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Limites de detecção obtidos por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE após combustão de 500 mg de carvão e de coque de petróleo por MIC.

Elemento	Limite de detecção, $\mu\text{g g}^{-1}$, 3s			
	IC	ICP OES	ICP-MS	ISE
Br	2,5	20,0	0,02	-
Cl	0,8	8,4	1,2*	-
F	0,25	-	-	3,5
I	3,0	4,5	0,001	-

*Valor obtido usando o modo DRC.

Como pode ser observado, os LODs para Br e I obtidos por ICP-MS são melhores que os obtidos por IC. Entretanto, os LODs para Cl e F são mais baixos quando a determinação é feita por IC, embora o LOD obtido para Cl por ICP-MS, usando o modo DRC, seja aproximadamente 5 vezes mais baixo que os obtidos no modo *standard* de operação. De acordo com o esperado, quando as determinações são feitas por ICP OES os LODs são mais elevados para todos os elementos. Assim, embora o procedimento de decomposição de carvão e coque de petróleo por MIC possibilite a utilização de outras técnicas para a determinação de halogênios, apenas a utilização da IC proporciona a determinação simultânea dos mesmos com LODs apropriados para estes elementos.

4.4.3. Determinação de Br, Cl e I por ICP OES e ICP-MS e F por ISE após decomposição das amostras por MIC

Com o objetivo de avaliar a eficiência da decomposição de carvão e coque de petróleo por MIC e investigar a possibilidade de determinação dos halogênios por outras técnicas analíticas, Br, Cl e I foram determinados por ICP OES e ICP-MS e flúor por ISE.

Na Tabela 13 são mostrados os resultados para as determinações dos halogênios por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE em materiais de referência certificados para carvão, assim como para uma amostra de carvão (identificada como “carvão A”) após a decomposição por MIC.

Conforme já foi observado por outros autores, as concentrações de bromo em carvão são relativamente baixas.¹⁵² A concentração encontrada deste elemento na amostra analisada está abaixo dos limites de quantificação (10s) obtidos por IC e ICP OES. Assim, a determinação de bromo em carvão foi feita por ICP-MS. Na análise dos materiais de referência certificado os valores encontrados para Br por IC ($18,5 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$), no NIST 1632c, e por ICP-MS no NIST 1632c e SARM 19 ($18,7 \pm 0,2$ e $2,02 \pm 0,08 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), foram concordantes com os valores certificados e/ou informados ($100 \pm 2\%$).

As determinações de Cl nos CRMs de carvão foram feitas por IC e ICP OES e os valores encontrados foram concordantes ($99 \pm 3\%$) com os valores

¹⁵² Spears, D. A.; *Int. J. Coal Geol.* 64 (2005) 257-265.

certificados. Embora seja possível determinar Cl por ICP-MS, as determinações foram feitas, apenas, para a amostra de “carvão A” a fim de comparar os resultados obtidos por IC e ICP OES. Todavia, estas determinações foram evitadas para os CRMs de carvão, em vista da elevada concentração de Cl, que poderia causar problemas de contaminação, bem como um desgaste desnecessário do detector de massa.

Para a determinação de Cl por ICP-MS nas amostras de carvão, foi utilizada a cela dinâmica de reação (DRC), pois este elemento sofre forte interferência espectral devido a espécies poliatômicas. Neste caso, as possíveis espécies poliatômicas interferentes sobre o isótopo ^{35}Cl são $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^1\text{H}$ e $^{34}\text{S}^1\text{H}$ e sobre o isótopo ^{37}Cl , geralmente, é a espécie $^{36}\text{Ar}^1\text{H}$.¹⁰⁹

¹⁰⁹ May, T.W.; Wiedmeyer, R. H.; *At. Spectrosc.* 19 (1998) 150-155.

Tabela 13. Determinação de Br, Cl, F e I por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE, em material de referência certificado para carvão e amostra de carvão, após decomposição por MIC. (n =3, 6 ml de (NH₄)₂CO₃ 50 mmol l⁻¹ como solução absorvedora, 5 min a 1400 W, 20 min para etapa de resfriamento).

Elemento	Amostra	Concentração (µg g ⁻¹)				Valor certificado (µg g ⁻¹)
		IC	ICP-MS	ICP-OES	ISE	
Br	NIST 1632c	18,5 ± 0,2	18,9 ± 0,1	≤ 20	nd	18,7 ± 0,4
	SARM 19	≤ 2,5	2,02 ± 0,08	≤ 20	nd	2*
	Carvão A	≤ 2,5	0,70 ± 0,03	≤ 20	nd	-
Cl	NIST 1632b	1228 ± 31	nd	1241 ± 35	nd	1260*
	NIST 1632c	1119 ± 27	nd	1150 ± 38	nd	1139 ± 41
	Carvão A	206,9 ± 4,6	202,3 ± 5,1	198,7 ± 8,5	nd	-
F	BCR 40	110,3 ± 3,1	nd	nd	110,8 ± 3,4	111,4 ± 8,5
	NIST 1632b	40,9 ± 1,9	nd	nd	41,9 ± 1,7	41,7 ± 3,2
	NIST 1632c	71,5 ± 2,3	nd	nd	71,7 ± 2,9	72,7 ± 6,8
	Carvão A	175,2 ± 7,2	nd	nd	170,5 ± 8,3	-
I	Carvão A	≤ 3	0,26 ± 0,03	≤ 4,5	nd	-

*valor informado; nd: não determinado

As otimizações para a utilização do modo DRC foram feitas conforme descrito no item 3.1 (*Materiais e Métodos*) e os LODs obtidos para os isótopos ^{35}Cl e ^{37}Cl foram 20 e 500 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectivamente. Contudo, quando o modo *standard* foi utilizado, os LODs obtidos foram de 100 e 5000 $\mu\text{g l}^{-1}$ para o ^{35}Cl e ^{37}Cl , respectivamente. Assim, pode-se constatar que correu uma diminuição de 5 vezes no LOD obtido com o $^{35}\text{Cl}^+$ no modo *DRC*. Por outro lado, no caso do $^{37}\text{Cl}^+$, mesmo no modo *DRC*, o limite de detecção obtido é relativamente alto, não sendo adequado para a determinação de Cl nas amostras estudadas. Desta forma, após as determinações de Cl na amostra de “carvão A” por ICP-MS, utilizando o modo *DRC*, pode-se constatar que os valores determinados tiveram concordância de 98% com os valores obtidos por IC e 96% com os valores obtidos por ICP OES.

Flúor foi determinado apenas por IC e ISE, pois as técnicas de ICP OES e ICP-MS não possibilitam tais determinações. Como pode ser observado na Tabela 12, o valor determinado por IC e ISE para flúor na amostra de carvão foi concordante entre as duas técnicas. Ainda, os valores determinados nos CRMs de carvão foram concordantes com os valores certificados para flúor. Cabe destacar que durante as determinações de flúor por ISE, não foi observada nenhuma interferência pelo uso da solução de carbonato de amônio.

Inicialmente, durante as determinações de iodo por ICP-MS, ocorreram problemas de efeito de memória, quando as soluções de referência foram preparadas em água ou em soluções ácidas. Este efeito tem sido relatado na literatura^{2,53,64} e pode ocorrer através da volatilização de espécies de iodo na forma de I_2 e HI . Este efeito ocorre, principalmente, na câmara de nebulização e nas paredes das tubulações que transportam as soluções até o nebulizador.² Assim, quando ocorre este tipo de efeito as recuperações para I não são quantitativas. Neste caso, para evitar a ocorrência do efeito de memória é recomendado que as soluções sejam mantidas em meio alcalino.⁶⁴ Desta forma, para minimizar este efeito durante as determinações de iodo por ICP-MS, todas as soluções, bem como a etapa de limpeza das tubulações e do sistema de nebulização foram preparadas em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} . Cabe salientar que como as determinações de Br e I foram feitas simultaneamente por ICP-MS, as

² Al-Ammar, A.; Reitznerová, E.; Barnes, R. M.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 479-482.

⁵³ Fecher, P. A.; Goldmann, I.; Nagengast, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 977-982.

⁶⁴ Gélinas, Y.; Krushevská, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

mesmas condições foram utilizadas na determinação de Br, sendo obtidos bons resultados.

A concentração de I nas amostras é relativamente baixa e os valores são, normalmente, inferiores aos limites de detecção obtidos por IC e ICP OES. Desta forma, as determinações de I foram feitas por ICP-MS e a concentração determinada na amostra de “carvão A” foi de $0,26 \pm 0,03 \mu\text{g g}^{-1}$. Para a avaliação da exatidão do procedimento proposto foi feita uma mistura de carvão com material certificado de leite em pó (BCR 150 - *Skim milk powder*), pois nos materiais de carvão analisados os valores para iodo não eram certificados e nem informados. Foi obtida uma concordância de $97 \pm 4 \%$ com os valores esperados.

As condições mais apropriadas para a decomposição de carvão por MIC, para subsequente determinação de halogênios por ICP OES, ICP-MS e ISE, foram avaliadas para a decomposição de coque de petróleo. Os resultados obtidos para as amostras e CRMs são mostrados na Tabela 14. As amostras de coque de petróleo foram identificadas como “coque A” e “coque B”.

As concentrações de Br e I nas amostras identificadas como “coque A e B” foram determinadas apenas por ICP-MS, que possibilita os melhores LODs para estes elementos. As concentrações de Br determinadas nestas amostras foram de $0,32 \pm 0,01$ e $0,36 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ para as amostras de “coque A” e “coque B”, respectivamente. Para I, as concentrações determinadas para as amostras de “coque A” e “coque B”, foram de $1,35 \pm 0,03$ e $1,36 \pm 0,09 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Cabe destacar que, no CRM analisado (BCR 181), as concentrações para Br e I, não são certificadas e nem informadas.

Os valores determinados para Cl no BRC 181, por IC e ICP OES, foram concordantes (99 e 103%, respectivamente) com os valores certificados. Para as determinações de Cl nas amostras de coque (A e B) por ICP-MS, assim como para as amostras de carvão, foi utilizada a DRC. Assim, os valores obtidos para Cl por ICP-MS, tiveram concordância de 103% com os valores determinados por IC e 104% com os determinados por ICP OES.

Diferentemente das amostras de carvão analisadas, nas amostras de coque de petróleo as concentrações de flúor estão abaixo dos limites de detecção obtidos por IC e ISE, que foram de 0,25 e $3,5 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. É importante salientar que a concentração de F no BRC 182 não é certificada e nem informada.

Tabela 14. Determinação de Br, Cl, F e I por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE, em material de referência certificado para coque e amostras de coque de petróleo, após decomposição por MIC. (n =3, 6 ml de (NH₄)₂CO₃ 50 mmol l⁻¹ como solução absorvedora, 5 min a 1400 W, 20 min para etapa de resfriamento).

Elemento	Amostra	Concentração (µg g ⁻¹)				Valor certificado (µg g ⁻¹)
		IC	ICP-MS	ICP-OES	ISE	
Br	Coque A	≤ 2,5	0,32 ± 0,01	≤ 20,0	nd	-
	Coque B	≤ 2,5	0,36 ± 0,01	≤ 20,0	nd	-
Cl	BCR 181	1424 ± 42	nd	1373 ± 45	nd	1380 ± 50
	Coque A	22,19 ± 0,93	22,87 ± 0,83	22,02 ± 1,93	nd	-
	Coque B	22,12 ± 0,89	24,72 ± 1,37	25,69 ± 2,16	nd	-
F	Coque A	≤ 0,25	nd	Nd	≤ 3,5	-
	Coque B	≤ 0,25	nd	Nd	≤ 3,5	-
I	Coque A	≤ 3,0	1,35 ± 0,03	≤ 4,5	nd	-
	Coque B	≤ 3,0	1,36 ± 0,09	≤ 4,5	nd	-

*valor informado; nd: não determinado

Após a determinação dos halogênios nas amostras de carvão e coque de petróleo por diferentes técnicas analíticas, foi feita uma avaliação estatística dos resultados obtidos (Tab. 13 e Tab.14). Para isto, foi aplicado um teste ANOVA - fator único, ou o teste *t-student*, com intervalo de confiança de 95% para a comparação dos resultados. Desta forma, foi verificado que não houve diferença significativa entre os valores determinados para os halogênios por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE.

4.5. Investigação da presença de bromato, clorato e iodato nas amostras decompostas por MIC

Após a decomposição de compostos halogenados, alguns autores relataram a possível formação de bromato e iodato após a etapa de combustão. A formação destes compostos pode ocasionar alguns problemas durante a determinação de brometo e iodeto por cromatografia de íons.^{24,35} Nestes casos é recomendada a adição de sulfato de hidrazina¹¹⁰ ou uma mistura de hidrato de hidrazina e vanadato de amônio³⁵ na solução absorvedora, para a conversão de bromato e iodato em brometo e iodeto, respectivamente. Deste modo, foi feito um estudo sistemático para investigar a formação de bromato, clorato e iodato durante o processo de combustão de carvão e de coque de petróleo por MIC. Assim, soluções de referência destes ânions foram adicionadas nas amostras decompostas por MIC e foram, posteriormente, determinadas por IC. Analisando os cromatogramas obtidos foram observados sinais adicionais devido à presença destes ânions. Além disso, as concentrações determinadas de bromato e clorato foram correspondentes às adicionadas. Desta forma constatou-se que estas espécies não foram formadas durante a combustão das amostras.

Para iodato, o tempo de retenção, geralmente, coincide com o tempo de retenção para fluoreto e a detecção por condutividade não é seletiva para determinar cada uma destas espécies separadamente. Portanto, se ocorrer à formação de iodato durante a combustão poderá ocorrer interferência na

²⁴ Belcher, R.; Fildes, J. E.; *Anal. Chim. Acta* 25 (1961) 34-41.

³⁵ Burns, D. T.; Maitin, B. K.; *Analyst* 108 (1983) 452-456.

¹¹⁰ Mázor, L.; Pápay, K. M.; Klatsmányi, P.; *Talanta* 10 (1963) 557-560.

determinação de fluoreto por IC. Contudo, pode-se supor que a formação de iodato não ocorreu, pois os resultados obtidos para fluoreto por IC e ISE foram concordantes. Ainda, os valores determinados para Br, Cl e I foram concordantes com os valores certificados (cerca de 100%) indicando que BrO_3^- , ClO_3^- e IO_3^- não foram formados durante a combustão de carvão e coque de petróleo.

4.6. Comparação do procedimento proposto (MIC) para a decomposição de carvão e de coque de petróleo com os procedimentos recomendados pelas normas da ASTM

A decomposição de carvão recomendada pela ASTM é feita com a utilização da bomba de combustão para a posterior determinação de Cl e F por titulação potenciométrica e ISE, respectivamente.

Na Tabela 15 é mostrada uma comparação dos procedimentos recomendados pela ASTM com o procedimento por MIC, proposto neste trabalho, para a decomposição de carvão e subsequente determinação de halogênios. No caso dos procedimentos da ASTM, aproximadamente 1 g de amostra é queimada na bomba de combustão que é preenchida com oxigênio a uma pressão de 20 a 30 bar e as soluções absorvedoras usadas variam de acordo com o elemento a ser determinado. Assim, para Cl, são utilizados 5 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ e para flúor 5 ml de NaOH 1 mol l^{-1} . Portanto, para determinar Cl e F são necessários dois procedimentos de decomposição de amostras diferentes. Conseqüentemente, uma baixa frequência analítica é observada, pois na decomposição usando a bomba de combustão somente uma amostra pode ser queimada por vez. Entretanto, o procedimento por MIC, proposto neste trabalho, permite a decomposição de até 500 mg de amostra, bem como o uso de uma única solução absorvedora, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mol l^{-1} , para todos os halogênios.

Tabela 15. Comparação entre as condições para a decomposição de carvão e determinação de halogênios usando o procedimento proposto (MIC) e os métodos de combustão recomendados pelas normas da ASTM.

Parâmetro	Método de decomposição por combustão	
	Bomba de combustão (ASTM) ^{5,6}	MIC
Massa de amostra (g)	1,0	0,5
Solução absorvedora	5 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,75 mol l ⁻¹ (Cl) 5 ml de NaOH 1mol l ⁻¹ (F)	6 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l ⁻¹ (Br, Cl, F e I)
Técnica de determinação	Titulação potenciométrica (Cl) ISE (F)	IC (Br, Cl, F e I) ICP OES, ICP-MS (Br, Cl e I) ISE (F)
Número de digestões (h ⁻¹)	1-2 amostras	até 16 amostras
Etapa de refluxo	Indisponível	Disponível
Controle de pressão e temperatura	Indisponível	Disponível

A determinação dos halogênios pode ser feita sequencialmente quando IC for usada e os valores determinados para estes elementos foram concordantes com os valores certificados nos materiais de referência para carvão. Ademais, usando MIC, até 16 amostras podem ser decompostas por hora. Cabe ainda destacar que uma das principais vantagens do procedimento proposto para a decomposição de carvão e coque de petróleo é a compatibilidade com outras técnicas de determinação como, por exemplo, ICP OES e ICP-MS para Br, Cl e I e ISE para F. Desta forma, o procedimento proposto por MIC pode ser utilizado por diferentes laboratórios de acordo com a instrumentação disponível para a determinação de halogênios. É importante salientar que a etapa de refluxo após a combustão por MIC auxilia nas recuperações quantitativas dos halogênios. Entretanto, esta etapa não pode ser aplicada quando a decomposição é feita, por exemplo, na bomba de combustão. Além disso, a pressão e a temperatura da decomposição podem ser acompanhadas através de sensores, o que proporciona segurança para o operador e permite o acompanhamento da reação de combustão.

4.7. Procedimentos de extração de halogênios em carvão utilizando forno de microondas com sistema fechado

O procedimento de extração dos halogênios na amostra de carvão foi feito com a finalidade de comparar os valores determinados após a decomposição por MIC com os obtidos por procedimentos utilizados para a extração de halogênios.

A eficiência do procedimento de extração está diretamente relacionada com a escolha da solução apropriada para o analito, com o tipo de amostra, com a concentração do analito na amostra, bem como com o tempo de extração.³⁶ A extração de halogênios, geralmente, é feita com a utilização de água ou soluções alcalinas, com ou sem aquecimento.^{32,36,131}

Para avaliar a eficiência dos processos de extração para a posterior determinação de halogênios na solução obtida, neste trabalho foram feitos procedimentos empregando aquecimento com radiação microondas e uso de água, carbonato de amônio 50 mmol l⁻¹ e TMAH 1,7 mol l⁻¹ como solução extratora. O programa de aquecimento utilizado foi feito conforme descrito no item 3.9 (*Materiais e Métodos*). Entretanto, o programa de aquecimento foi diferente quando a solução de TMAH foi utilizada para extrair os halogênios, pois a temperatura máxima foi limitada em 85 °C para evitar a degradação do composto.

As determinações dos halogênios após as extrações foram feitas por ICP-MS e ISE. Os valores encontrados para a amostras de carvão são mostrados na Tabela 16.

Como pode ser observado na Tabela 16, as extrações dos halogênios na amostra de carvão não foram eficientes, independente da solução extratora utilizada. As recuperações para Br no CRM NIST 1632c foram de 4, 4,5 e 13% usando como solução extratora água, (NH₄)₂CO₃ 50 mmol l⁻¹ e TMAH, respectivamente. Na amostra de carvão, as recuperações para Br foram de 30, 36 e 63% usando água, (NH₄)₂CO₃ 50 mmol l⁻¹ e TMAH, respectivamente.

³⁶ Buykx, S. E. J.; van de Hoop, M. A. G. T.; Joode, P.; *J. Environ. Monit.* 6 (2004) 552-558.

³² Bridge, S. W.; *Analyst* 40 (1915) 143-146.

¹³¹ Pavlík, V.; *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 895-906.

Tabela 16. Comparação dos resultados obtidos utilizando diferentes soluções para extração dos halogênios em carvão, após aquecimento com radiação microondas (n=4).

Elemento	Amostra	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
		H ₂ O	(NH ₄) ₂ CO ₃ 50 mmol l ⁻¹	TMAH 1,7 mol l ⁻¹	
Br	NIST 1632c	0,75 ± 0,03	0,84 ± 0,07	2,37 ± 0,02	18,7 ± 0,4
	Carvão A	0,21 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,70 ± 0,03*
Cl	NIST 1632c	535,3 ± 10,9	660,8 ± 33,1	889,8 ± 43,7	1139 ± 41
	Carvão A	105,5 ± 1,9	126,1 ± 6,2	168,8 ± 8,1	202,3 ± 5,1*
F	NIST 1632c	≤ 3,5	≤ 3,5	≤ 3,5	72,7 ± 6,8
	Carvão A	≤ 3,5	≤ 3,5	≤ 3,5	175,2 ± 7,2 *
I	Carvão A	0,033 ± 0,01	0,080 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,26 ± 0,03*

200 mg de amostra, 1 h de aquecimento com radiação microondas.

* Média dos valores determinados por IC e ICP-MS após decomposição por MIC.

A extração de Cl com água apresentou os valores mais baixos de recuperação, tanto na amostra de carvão quanto no CRM, quando comparada com as demais soluções extratoras sob as mesmas condições. Neste caso, as recuperações foram inferiores a 52%. Contudo, quando a solução de TMAH foi utilizada os valores obtidos foram de, aproximadamente, 83%.

Para F as recuperações foram baixas, independentemente da solução extratora utilizada, sendo que todos os valores foram abaixo do limite de detecção obtidos por ISE. Neste caso, foi feita a determinação de F por IC e as concentrações de F nas soluções foram abaixo do limite de detecção obtido com a técnica. Ademais, quando a solução de TMAH foi utilizada, mesmo diluindo a amostra foram observados problemas durante a eluição.

As recuperações para I foram comparadas com os valores determinados nas amostras após a combustão de carvão por MIC, sendo que as melhores resultados foram obtidos quando a solução de TMAH 1,7 mol l⁻¹ foi utilizada como solução extratora, porém as recuperações não foram superiores a 50%.

De acordo com os valores das recuperações encontrados para as extrações dos halogênios, onde os melhores resultados obtidos foram cerca de

80% para Cl, optou-se por não fazer o procedimento de extração dos halogênios nas amostras de coque de petróleo. Ademais, outros autores aplicaram o procedimento de extração para Cl em amostras semelhantes e obtiveram eficiência inferior a 45% usando água como solução extratora.^{32,132}

Embora, em muitos casos, seja possível utilizar a extração para a remoção de halogênios em diversos tipos de amostra, a eficiência do procedimento de extração está diretamente relacionada a diversos fatores, dentre eles a forma com que o analito está ligado a matriz da amostra, bem como a concentração do analito presente na amostra.³⁶ Sendo assim, os procedimentos de extração utilizados não foram apropriados para a extração dos halogênios nas amostras de carvão e coque de petróleo, pois em todas as condições avaliadas as recuperações obtidas não foram quantitativas (inferiores a 83%).

4.8. Determinação de halogênios em carvão após decomposição por via úmida em sistema fechado

O procedimento de decomposição da amostra de carvão por via úmida, descrito no item 3.10 (*Materiais e Métodos*), foi feito para comparação dos resultados obtidos com o método proposto neste trabalho. Este procedimento foi adaptado da referência 185 onde os autores fizeram a decomposição de carvão e coque para a posterior determinação de As, Br e I por ICP-MS. Neste estudo, os autores utilizaram uma mistura de HNO₃ concentrado, HF e H₂O₂ (na proporção de 7:3:2) sob aquecimento com radiação microondas por, aproximadamente, 1h e obtiveram recuperações que variaram de 80 a 107% para Br e I, respectivamente. Entretanto, como o objetivo deste trabalho era determinar Br, Cl, F e I nas amostras de carvão e coque de petróleo, não foi possível utilizar HF para a decomposição das amostras. As determinações dos halogênios foram feitas por ICP-MS e os resultados são mostrados na Tabela 17.

³² Bridge, S. W.; *Analyst* 40 (1915) 143-146.

¹³² Pereira, J. S. F.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), UFSM, Santa Maria-RS, 2007.

³⁶ Buykx, S. E. J.; van de Hoop, M. A. G. T.; Joode, P.; *J. Environ. Monit.* 6 (2004) 552-558.

Tabela 17. Resultados obtidos por ICP-MS para a determinação de halogênios em carvão, após decomposição por via úmida (n=4).

Elemento	Amostra	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Br	NIST 1632c	$4,60 \pm 0,32$	$18,7 \pm 0,4$
	Carvão A	$0,26 \pm 0,10$	$0,70 \pm 0,03^*$
Cl	NIST 1632c	477 ± 69	1139 ± 41
	BCR 181	494 ± 29	1380 ± 50
	Carvão A	$\leq 6,1$	$202,3 \pm 5,1^*$
F	NIST 1632c	$\leq 3,5$	$72,7 \pm 6,8$
	Carvão A	$\leq 3,5$	$175,2 \pm 7,2^*$
I	Carvão A	$0,20 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,03^*$

200 mg de amostra, 1 h de aquecimento com radiação microondas.

* Valores determinados por ICP - MS após decomposição por MIC.

A determinação de cloreto foi feita por ICP-MS, devido à elevada concentração de nitrato presente nos digeridos, o que dificulta a determinação por IC. Este efeito, também, foi verificado por outros autores.^{85,143,159}

Os resultados obtidos para os halogênios após a decomposição por via úmida não foram concordantes com os valores certificados dos CRMs e com os resultados obtidos após a decomposição por MIC para as amostras de carvão. Os melhores valores encontrados foram para I onde a concordância com o valor determinado por ICP-MS, após decomposição por MIC, foi de 77%. Como os CRMs de carvão utilizados neste trabalho não possuem valores certificados para iodo, foi feita a decomposição do BCR 151 (Skimed Milk Powder) utilizando o mesmo procedimento. As concentrações de I determinadas nos digeridos tiveram 76% de concordância com os valores certificados. A eficiência do método também foi verificada com a decomposição por via úmida do BCR 181 e do NIST 1632c. As concentrações dos halogênios determinadas nos CRMs não foram quantitativas,

⁸⁵ Kaiser, E.; Rohrer, J. S.; Jensen, D.; *J. Chromatogr. A* 920 (2001) 127-133.

¹⁴³ Saari-Nordhaus, R.; Junior, J. M. A.; *J. Chromatogr. A* 956 (2002) 15-22.

¹⁵⁹ Sundstrom, C.; *J. Am. Chem. Soc.* 25 (1902) 184-186.

sendo que os melhores valores obtidos foram para Cl, com concordâncias de 36 e 42% para o BCR 181 e o NIST 1632c, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos com este procedimento para a decomposição de carvão e para os CRMs de carvão e coque de petróleo, optou-se por não utilizar o procedimento para a decomposição das amostras de coque de petróleo.

Desta forma, foi observado que o método de decomposição por via úmida não foi eficiente para a decomposição das amostras e subsequente determinação de halogênios, podendo ocorrer perda dos analitos pela formação de compostos voláteis. Ademais, o procedimento utilizado dificulta a determinação dos halogênios por IC, devido às interferências causadas pela elevada concentração de nitrato nos digeridos.

4.9. Determinação do teor de carbono residual após decomposição de carvão e de coque de petróleo por MIC

A determinação do RCC foi feita para avaliar a eficiência do procedimento proposto para a decomposição de carvão e coque de petróleo. No entanto, o teor de carbono residual não pôde ser determinado nas soluções obtidas após a decomposição por MIC, quando foi utilizado $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como solução absorvedora devido à presença de carbono nas amostras. Portanto, o teor de carbono residual, nas amostras decompostas por MIC, foi determinado apenas nas amostras onde foi utilizada água como solução absorvedora. Foi feita, também, a determinação do RCC nas amostras de carvão e coque de petróleo decompostas por via úmida em sistema fechado. Os valores determinados de carbono residual estão mostrados na Tabela 18.

Tabela 18. Teor de carbono residual nas amostras após a decomposição por via úmida em sistema fechado e decomposição por MIC (n=4).

Amostra	Teor de carbono residual, %	
	Decomposição por via úmida	MIC
Carvão	9,7 ± 0,6	< LOQ
Coque	11,4 ± 0,4	< LOQ

LOQ = 0,6% (m/m) para carbono por ICP OES.

Os valores de RCC foram abaixo de 0,6%, tanto para as amostras de carvão como para as de coque de petróleo decompostas por MIC, independentemente da etapa de refluxo ser aplicada ou não. Foi possível verificar, também, que utilizando o procedimento de decomposição por via úmida em sistema fechado, os teores de carbono residual foram, significativamente, mais elevados quando comparados aos teores encontrados empregando a decomposição por combustão iniciada por microondas. Este fato demonstra a eficiência de decomposição do sistema utilizado para a decomposição das amostras estudadas.

Ademais, é relevante salientar que os valores menores encontrados para o RCC nos digeridos por MIC podem estar relacionados com as elevadas temperaturas atingidas durante a combustão (1400 e 1500 °C, para carvão e coque de petróleo, respectivamente). Sob estas condições, praticamente toda a matriz orgânica é oxidada, o que auxilia na redução dos riscos de interferências causadas por resíduos de compostos orgânicos nas técnicas de determinação como IC, ICP OES, ICP-MS e ISE.

4.10. Parâmetros de mérito do método proposto para a decomposição de carvão e de coque de petróleo por MIC e subsequente determinação de halogênios por IC

As principais características do método por MIC utilizado para decomposição das amostras de carvão e coque de petróleo são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19. Parâmetros de mérito do método proposto por MIC.

Parâmetro	
Massa de amostra	0,5 g
Solução absorvedora	6 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l ⁻¹
Iniciador de combustão	50 µl de NH_4NO_3 6 mol l ⁻¹
Técnica de determinação principal	IC (Br, Cl, F e I)
Outras técnicas de determinação	ICP OES (Br, Cl e I)
	ICP-MS (Br, Cl e I)
	ISE (F)
RCC	< 0,6%
Etapa de refluxo	5 min
Tempo total do procedimento	25 min (combustão, refluxo e resfriamento)
Número de digestões	até 16 amostras por hora

O método proposto por MIC para a decomposição de carvão e coque de petróleo possibilita completa decomposição de até 500 mg das amostras sem ocasionar riscos operacionais. Com a MIC, foi possível utilizar o mesmo procedimento de decomposição para ambas as amostras e, ainda, uma única solução absorvedora, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l⁻¹, foi apropriada para Br, Cl, F e I. Ademais, com a utilização desta solução absorvedora, foi possível fazer a determinação simultânea dos halogênios por IC ou, ainda, a determinação destes elementos por ICP OES, ICP-MS e ISE. Os limites de detecção obtidos por IC foram de 2,5, 0,8, 0,25 e 3,0 µg g⁻¹ para Br, Cl, F e I, respectivamente. Para a técnica de ICP OES, que permite a determinação de Br, Cl e I, os limites de detecção foram 20,0, 8,4 e 4,5 µg g⁻¹, respectivamente. Nas determinações por ICP-MS, os melhores LODs obtidos foram para Br e I (0,02 e 0,001 µg g⁻¹, respectivamente). Contudo, para Cl, o LOD foi melhorado em, aproximadamente, 5 vezes quando o modo DRC foi utilizado, sendo que o valor obtido foi de 1,2 µg g⁻¹. Para flúor o LOD obtido por ISE foi de 3,5 µg g⁻¹.

O método proposto possibilita a combustão simultânea de até oito amostras por ciclo, totalizando um tempo de 25 min, quando a etapa de refluxo é

aplicada. Este tempo é relativamente baixo quando comparado com outros procedimentos de decomposição para amostras de carvão e coque de petróleo. Os valores para o RCC foram sempre menores que 0,6% (m/m) quando foi feita a combustão das amostras, independentemente da aplicação da etapa de refluxo ou não. Estes valores são, relativamente, baixos quando comparados aos obtidos para a decomposição de carvão e coque de petróleo com HNO_3 concentrado em sistema pressurizado que foram, em torno, de 10% (m/m).

Adicionalmente, o método proposto por MIC apresenta como vantagem os valores, relativamente, baixos obtidos para os brancos analíticos. Este fato pode estar relacionado com a utilização de frascos e suportes de quartzo no sistema de decomposição, ao uso de reagentes diluídos e, também, à eficiência da etapa de limpeza dos frascos de decomposição. Ainda, a MIC apresenta a possibilidade de aplicação de uma etapa de refluxo, que auxilia na obtenção de recuperações quantitativas para os halogênios, bem como nos valores para os RSDs, que foram sempre inferiores aos valores obtidos sem a aplicação desta etapa.

CONCLUSÕES

O procedimento proposto para a decomposição de carvão e coque de petróleo por MIC foi considerado apropriado para a subsequente determinação de halogênios por IC. Com este procedimento, foi possível utilizar uma única solução absorvedora, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l⁻¹, para todos os halogênios. Ademais, com estas condições, também foi possível a determinação de halogênios por outras técnicas como ICP OES e ICP-MS (Br, Cl e I) e ISE (F).

Comparativamente ao método proposto pelas normas ASTM, onde são necessários sistemas de decomposição muito diferentes, um procedimento único, utilizando MIC, pode ser aplicado para a decomposição de carvão e coque de petróleo possibilitando, não só a determinação de Cl e F como, também, a determinação de Br e I.

O procedimento proposto empregando MIC foi comparado com procedimentos de decomposição por via úmida para carvão e coque de petróleo, bem como com procedimentos de extração dos halogênios utilizando diferentes soluções. Contudo, os resultados obtidos com estes procedimentos foram sempre inferiores aos obtidos empregando MIC.

Cabe, ainda, destacar que os teores de carbono residual nos digeridos utilizando MIC foram sempre inferiores a 1%, independente da etapa de refluxo ser aplicada ou não. Este fato demonstra a eficiência do processo de combustão na degradação da matéria orgânica. Ainda, pode-se constatar que não ocorreram perdas dos halogênios durante a decomposição por MIC, pois as recuperações foram sempre próximas de 100% para todos os analitos.

Outro fator bastante importante para análise de rotina é que o procedimento de decomposição por MIC é bastante seguro, além de proporcionar uma elevada frequência analítica, podendo ser feitas até oito combustões simultaneamente. Ademais, o tempo de decomposição por MIC é relativamente curto, sendo necessários apenas 25 minutos quando a etapa de refluxo for aplicada após a combustão. Além disso, o procedimento está de acordo com as atuais tendências para decomposição de amostras, tais como o uso de mínimas quantidades de reagentes, principalmente de ácidos concentrados, rapidez,

segurança, eficiência de decomposição e adequabilidade à diversas técnicas de determinação.

Desta forma, considerando os resultados obtidos para o procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas, pode-se verificar que o método proposto pode ser empregado para a decomposição de carvão e coque de petróleo para a subsequente determinação de halogênios por IC ou, ainda, por ICP OES, ICP-MS e ISE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Al-Abachi, M. Q.; Salih, E. S.; Indirect spectrophotometric method for the microdetermination of chlorine or bromine in organic compounds using 1,5-diphenyl carbazide, *Analyst* 112 (1987) 485-488.
2. Al-Ammar, A.; Reitznerová, E.; Barnes, R. M.; Thorium and iodine memory effects in inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 479-482.
3. Allah, P.; Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 63 (1991) 1497-1498.
4. Álvarez-Ayuso, E.; Querol, X.; Tomás, A.; Environmental impact of a coal combustion-desulphurisation plant: abatement capacity of desulphurisation process and environmental characterization of combustion by-products, *Chemosphere* 65 (2006) 2009-2017.
5. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2361-02, Standard test method for chlorine in coal, 2002.
6. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3761-96, Standard test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method, 1996 (reapproved 2002).
7. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4208-02, Standard test method for total chlorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method, 2002.
8. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, Standard test method for trace metals in petroleum coke by atomic absorption, 2002.
9. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, Standard test method for trace metals in petroleum coke by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES), 1998 (reapproved 2003).
10. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5987-96, Standard test method for total fluorine in coal and coke by pyrohydrolytic extraction and ion selective electrode or ion chromatography methods, 1996 (reapproved 2002).
11. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, Standard test method for determination of trace metals in petroleum coke by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, 1999.

12. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6721-01, Standard test method for determination of chlorine in coal by oxidative hydrolysis microcoulometry, 2001.
13. 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 (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.
14. Anthony, L. J.; Prescott, B. E.; Simultaneous determination of small amounts of hydrochloric and hydrobromic acids by derivatization with ethylene oxide and gas chromatography, *J. Chromatogr.* 264 (1983) 405-413.
15. Anton Paar GmbH, Áustria, *Multiwave 3000[®], Microwave Sample Preparation System*; (a) <http://www.anton-paar.com>, acessado em 14/01/08; (b) Instruction Manual, Graz, Áustria, 2002; (c) Software version v1.27-Synt, Graz, Áustria, 2003.
16. Arikawa, Y.; Sasaki, A.; Extraction and isotope measurement of sulfur in biological samples, *Anal. Sci.* 3 (1987) 157-160.
17. Arruda, M. A. Z.; Santelli, R. E.; Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.
18. Awad, W. I.; Gawargious, Y. A.; Hassan, S. S. M.; Milad, N. E.; Microdetermination of chlorine or bromine in highly halogenated organic compounds, *Anal. Chim. Acta* 36 (1966) 339-345.
19. Barbosa, F. Jr.; Palmer, C.; Krug, F. J.; Parsons, P. J.; Determination of total mercury in whole blood by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry with room temperature digestion using tetramethylammonium hydroxide, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1000-1005.
20. Barin, J. S.; Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas (PPGCTF), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.
21. Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; Knapp, G.; in: Arruda, M. A. Z. (Ed.); Trends in sample preparation; Nova Science Publishers: Hauppauge, 2006, pp. 73-114.
22. Barman, B. N.; Cebolla, V. L.; Mehrotra, A. K.; Mansfield, C. T.; Petroleum and coal, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.
23. Barnard, J. A.; Bradley, J. N.; Flame and combustion, 2nd ed., Chapman and Hall: New York, 1985, pp. 2-3, 163-176.

24. Belcher, R.; Fildes, J. E.; Titrimetric methods for microdetermination of halogens in organic compounds by rapid combustion procedure 2. Simultaneous determination of halogens in presence of each other, *Anal. Chim. Acta* 25 (1961) 34-41.
25. Belevi, H.; Mönch, H.; Simultaneous determination of fluorine, chlorine and sulfur in incinerator residues by oxidative high pressure digestion and ion chromatography, *Analisis* 28 (2000) 988-994.
26. Bettinelli, M.; Spezia, S.; Bizzarri, G.; Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of the sample in a microwave oven, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 555-560.
27. Betinelli, M.; Spezia, S.; Minoia, C.; Ronchi, A.; Determination of chlorine, fluorine, bromine, and iodine in coals with ICP-MS and I.C., *At. Spectrosc.* 23 (2002) 105-110.
28. Binkowski, J.; Rutkowski, P.; Elemental Analysis of organic phosphorus compounds X. Schöniger-flask method for phosphorus, *Mikrochim. Acta* 1 (1986) 245-247.
29. Bock, R.; Handbook of decomposition methods in analytical chemistry, translated and revised by Marr, I. L.; Wiley: New York, 1979, pp. 195-204.
30. Borowski, K. J.; Schoenfeld, C.; Expanding the limits of closed-vessel microwave sample preparation, *Am. Lab.* 38 (2006) 26-30.
31. Brenna, J. T.; Morrison, G. H.; Low temperature ashing preconcentration for elemental localization in biological soft tissues by ion microscopy, *Anal. Chem.* 56 (1984) 2791-2797.
32. Bridge, S. W.; The soluble chlorides and total chlorine in some English cokes, *Analyst* 40 (1915) 143-146.
33. Bu, X.; Wang, T.; Hall, G.; Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.
34. Burfield, D. R.; Ng, S.; A simplified oxygen-flask combustion procedure for polymer analysis, *J. Chem. Educ.* 61 (1984) 917.
35. Burns, D. T.; Maitin, B. K.; Improvements to the oxygen flask combustion procedure for assay of halogenated organic compounds, *Analyst* 108 (1983) 452-456.
36. Buykx, S. E. J.; van de Hoop, M. A. G. T.; Joode, P.; Simultaneous extraction of bromide, chloride, fluoride and sulfate from soils, waste- and building materials, *J. Environ. Monit.* 6 (2004) 552-558.
37. Cabon, J. Y.; Le Bihan, A.; Interference of salts on the determination of lead by electrothermal atomic absorption spectrometry - ion chromatographic study, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631.

38. Campiglio, A.; Potentiometric microdetermination of tungsten in organic compounds after combustion in a modified oxygen flask, *Microchem. J.* 55 (1997) 375-381.
39. Carter, R. J.; Rajendram, V. S.; The use of an oxygen bomb as an alternative method for digestion of fish tissue for total mercury analysis, *Sci. Total Environ.* 125 (1992) 33-38.
40. Chakrabarti, J. N.; Rapid method for the simultaneous determination of total chlorine and nitrogen in coal, *Fuel* 53 (1974) 108-109.
41. Coetzee, P. P.; Taljaard, I.; Determination of trace quantities of chloride in oil by ion chromatography, *S. Afr. J. Chem.* 43 (1990) 107-109.
42. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; Fundamentos de Cromatografia, Ed. UNICAMP: Campinas, 2006, pp. 103-105.
43. Cortes-Pena, M. A.; Perez-Arribas, L. V.; Leon-Gonzalez, M. E.; Polo-Diez, L. M.; Determination of chlorine and bromine in automotive shredder residues by oxygen bomb and ion chromatography, *Waste Manage. Res.* 20 (2002) 302-307.
44. Dermelj, M.; Slejkovec, Z.; Byrne, A. R.; Stegnar, P.; Hojker, S.; Porenta, M.; Sestakov, G.; Rapid radiochemical neutron activation analysis for iodine in urine by different separation techniques, *Analyst* 117 (1992) 443-446.
45. Doolan, K. J.; A pyrohydrolytic method for determination of low fluorine concentrations in coal and minerals, *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.
46. 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, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 334-338.
47. Eames, J. C.; Cosstick, R. J.; Determination of forms of sulfur in coals and related materials by Eschka digestion and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analyst* 117 (1992) 1581-1584.
48. Erber, D.; Cammann, K.; Roth, J.; New universal quartz burner for decomposition of samples by the Wickbold combustion technique in determination of arsenic, antimony, selenium, mercury, and lead, *J. AOAC Int.* 80 (1997) 1084-1090.
49. Erber, D.; Quick, L.; Roth, J.; Cammann, K.; Investigation of sample decomposition for trace determination of arsenic, antimony and selenium in organic and inorganic materials using the Wickbold combustion method, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 420-425.
50. Evans, E. H.; Giglio, J. J.; Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry - a review, *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 1-18.

51. Fabbri, D.; Locatelli, C.; Tarabusi, S.; A new procedure, based on combustion to sulphate and ion chromatography for the analysis of elemental sulphur in sediments, *Chromatographia* 53 (2001) 119-121.
52. Fabry, J.; Mineralization using the low-temperature asher - advantages of an almost forgotten method, *Analisis* 20 (1992) M18-M20.
53. Fecher, P. A.; Goldmann, I.; Nagengast, A.; Determination of iodine in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkaline extraction, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 977-982.
54. Fecher, P.; Ruhnke, G.; Cross contamination of lead and cadmium during dry ashing of food samples, *Anal. Bional. Chem.* 373 (2002) 787-791.
55. Flores, E. M. M.; Barin, J. S.; Paniz, J. N. G.; Medeiros, J. A.; Knapp, G.; Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.
56. 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, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.
57. Florian, D.; Knapp, G.; High-temperature, microwave-assisted UV digestion: a promising sample preparation technique for trace element analysis, *Anal. Chem.* 73 (2001) 1515-1520.
58. Friedl, A.; Padouvas, E.; Rotter, H.; Varmuza, K.; Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition, *Anal. Chim. Acta* 544 (2005) 191-198.
59. Fujiwara, S.; Narasaki, H.; Determination of trace elements in organic material by the oxygen bomb method, *Anal. Chem.* 40 (1968) 2031-2032.
60. Fung, Y. S.; Dao, K. L.; Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion ion chromatography, *Anal. Chim. Acta* 334 (1996) 51-56.
61. Fung, Y. S.; Dao, K. L.; Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development, *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.
62. Garcia, R.; Combustíveis e combustão industrial, Interciência: Rio de Janeiro, 2002, pp. 202.
63. Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; Petroleum Refining – Technology and Economics, 4th edition, Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001, pp. 5-66, 37-66, 67-93.
64. Gélinas, Y.; Krushevskaja, A.; Barnes, R. M.; Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP-MS following their combustion within an oxygen stream, *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

65. Geng, W.; Nakajima, T.; Takanashi, H.; Ohki, A.; Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst, *Fuel* 86 (2007) 715-721.
66. Geng, W.; Nakajima, T.; Takanashi, H.; Ohki, A.; Utilization of oxygen flask combustion method for the determination of mercury and sulfur in coal, *Fuel* 87 (2008) 559-564.
67. Gent, C. A.; Wilson, S. A.; The determination of sulfur and chlorine in coals and oil shales using ion chromatography, *Anal. Lett.* 18 (1985) 729-740.
68. Godbeer, W. G.; Swaine, D. J.; Goodarzi, F.; Fluorine in Canadian coals, *Fuel* 73 (1994) 1291-1294.
69. Gomez, M.; Rodriguez, I.; Camara, C.; Palacios, M. A.; Evaluation of biological sample mineralization methods for the determination of fluorine by graphite furnace molecular absorption spectrometry, *Analyst* 115 (1990) 553-557.
70. Gouveia, S. T.; Silva, F. V.; Costa, L. M.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations, *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.
71. Grotti, M.; Leardi, R.; Frache, R.; Combined effects of inorganic acids in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1915-1924.
72. Gu, F.; Marchetti, A. A.; Straume, T.; Determination of iodine in milk and oyster tissue samples using combustion and peroxydisulfate oxidation, *Analyst* 122 (1997) 535-537.
73. Gustafsson, L.; Njenga, L. W.; Determination of total fluorine in vegetables and plants by open-flame ashing and microdiffusion: comparison with furnace ashing and oxygen-flask combustion, *Anal. Chim. Acta* 212 (1988) 133-143.
74. Han, H. B.; Kaiser, G.; Tölg, G.; Decomposition for biological materials, rocks and soils with simultaneous volatilization of trace elements in pure oxygen under dynamic conditions, *Anal. Chim. Acta* 134 (1982) 3-11.
75. Han, Y.; Kingston, H. M.; Richter, T. C.; Pirolla, C.; Dual-vessel integrated microwave sample decomposition and digest evaporation for trace element analysis of silicon material by ICPMS: design and application, *Anal. Chem.* 73 (2001) 1106-1111.
76. Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2003, pp. 138-139.

77. Hassan, H. N. A.; Hassouna, M. E. M.; Gawargious, Y. A.; Spectrophotometric microdetermination of bismuth in organic-compounds after oxygen-flask combustion, *Talanta* 35 (1988) 311-313.
78. Hempel, W.; Über die bestimmung des heizwerthes von brennmaterialien im calorimeter, *Ang. Chem.* 5 (1892) 389-393.
79. Hernandez, H. A.; Nitrogen, sulphur and chlorine analysis in petroleum, Application note, AnalytikJena, Alemanha, 2005, em www.analytik-jena.de, acessado em 04/2007.
80. Hilp, M.; Optimization of iodine determination according to Schöniger. Analytical chemistry with 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin (DBH) Part 1, Oxygen flask combustion Part 7, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 184-191.
81. Houk, R. S.; Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 779-815.
82. Iyengar, G. V.; Subramanian, K. S.; Woittiez, J. R. W.; Element analysis of biological samples - principles and practice, CRC Press: Boca Raton, 1997, pp. 105, 114-119.
83. Jain, A.; Verma, A.; Verma, K. K.; Determination of bromine in organic compounds by high-performance liquid chromatography, *Talanta* 37 (1990) 595-598.
84. Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S.; Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, Blackie: New York, 1992, pp. 148-152.
85. Kaiser, E.; Rohrer, J. S.; Jensen, D.; Determination of trace anions in high-nitrate matrices by ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 920 (2001) 127-133.
86. Kingston, H. M.; Jassie, L. B.; Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2534-2541.
87. Knapp, G.; Maichin, B.; Interferences in ICP OES by organic residue after microwave-assisted sample digestion, *At. Spectrosc.* 19 (1998) 220-222.
88. Knapp, G.; Maichin, B.; Fecher, P.; Hasse, S.; Schramel, P.; Iodine determination in biological materials - options for sample preparation and final determination, *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.
89. Knapp, G.; Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 445-455.
90. Knapp, G.; Raptis, S. E.; Kaiser, G.; Tölg, G.; Schramel, P.; Schreiber, B.; A partially mechanized system for the combustion of organic-samples in a stream of oxygen with quantitative recovery of the trace-elements, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 97-103.

91. Koh, S.; Aoki, T.; Katayama, Y.; Takada, J.; Losses of elements in plant samples under the dry ashing process, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239 (1999) 591-594.
92. Korn, M. G. A.; Morte, E. S. B.; Santos, D. C. M. B.; Castro, J. T.; Barbosa, J. T. P.; Teixeira, A. P.; Fernandes, A. P.; Welz, B.; Santos, W. P. C.; Santos, E. B. G. N.; Korn, M.; Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods – a review, *Appl. Spectrosc. Rev.* 43 (2008) 67-92.
93. Kregel-Rothensee, K.; Richter, U.; Heitland, P.; Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.
94. Krug, F. J.; Junior, D. S.; Erros sistemáticos no preparo de amostras, in: Krug, F. J. (Ed.); Apostila: “Métodos de preparo de amostras” VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, pp. 5-49.
95. Lambert, D. F.; Turoczy, N. J.; Comparison of digestion methods for the determination of selenium in fish tissue by cathodic stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta* 408 (2000) 97-102.
96. Lambie, K. J.; Hill, S. J.; Microwave digestion procedures for environmental matrices, *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.
97. Lau, O-W.; Lam, L.; Luk, S-F.; Analysis of siliceous materials and coal by atomic absorption spectrophotometry with fusion for sample decomposition, *Talanta* 51 (2000) 1009-1018.
98. Li, D.; Method for the determination of arsenic in coal by ICP-AES with oxygen bomb pre-treatment, *Spectrosc. Spect. Anal.* 23 (2003) 979-981.
99. Lindahl, P. C.; Bishop, A. M.; Determination of trace element in coal by an oxygen bomb combustion/atomic absorption spectrophotometric method, *Fuel* 61 (1982) 658-662.
100. Link, D. D.; (Skip) Kingston, H. M.; Use of microwave-assisted evaporation for the complete recovery of volatile species of inorganic trace analytes, *Anal. Chem.* 72 (2000) 2908-2913.
101. Long, S. E.; Kelly, W. R.; Determination of mercury in coal by isotope dilution cold-vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 74 (2002) 1477-1483.
102. MacDonald, A. M. G.; The oxygen flask method, advances in analytical chemistry and instrumentation, John Willey and Sons: New York, 1965, pp. 75-116, 513.

103. Marchetti, A. A.; Gu, F.; Robl, R.; Straume, T.; Determination of total iodine and sample preparation for AMS measurement of ^{129}I in environmental matrices, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 123 (1997) 352-355.
104. Martinez-Tarazona, R.; Cardin, J. M.; The indirect determination of chlorine in coal by atomic absorption spectrophotometry, *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.
105. Matar, S., Chemistry of petrochemical process, 2nd ed., Gulf Publishing Company: Houston, 2000, pp. 49-111.
106. Matusiewicz, H.; Development of a high pressure/temperature focused microwave heated teflon bomb for sample preparation, *Anal. Chem.* 66 (1994) 751-755.
107. Matusiewicz, H.; Development of a high-pressure asher focused microwave system for sample preparation, *Anal. Chem.* 71 (1999) 3145-3149.
108. Matusiewicz, H.; Wet digestion methods, in: Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; (Eds.), Sample preparation for trace element analysis, Elsevier: Amsterdam, 2003, pp.193-233.
109. May, T.W.; Wiedmeyer, R. H.; A table of polyatomic interferences in ICP-MS, *At. Spectrosc.* 19 (1998) 150-155.
110. Mázor, L.; Pápay, K. M.; Klatsmányi, P.; Application of the flask method to the analysis of highly halogenated organic materials, *Talanta* 10 (1963) 557-560.
111. Mello, P. A.; Determinação de enxofre em petróleo pesado resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.
112. Mesko, M. F.; Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2004.
113. Mesko, M. F.; Moraes, D. P.; Barin, J. S.; Dressler, V. L.; Knapp, G.; Flores, E. M. M.; Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.
114. Metelka, R.; Slavikova, S.; Vytras, K.; Determination of arsenate and organic arsenic via potentiometric titration of its heteropoly anions, *Talanta* 58 (2002) 147-151.
115. Metrohm Ltda., Metrohm Ion Analysis, Suíça; (a) <http://www.metrohm.com>, acessado em 15/01/08, (b) Ion selective electrode (ISE), Instructions for use, Metrohm Ion analysis, Metrohm Ltda., Suíça.
116. Meyer, V. R.; Practical High-Performance Liquid Chromatography, John Wiley and Sons: Saint Gallen, 1998.

117. Mills, J. C.; An acid dissolution procedure for the determination of boron in coal ash and silicates by inductively-coupled plasma emission spectrometry with conventional glass nebulizers, *Anal. Chim. Acta* 183 (1986) 231-238.
118. Montaser, A.; Inductively coupled plasma mass spectrometry, John Wiley & Sons: New York, 1998, pp. 503-563.
119. 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, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.
120. Moszynski, Z. K. A.; The bomb method for determination of sulphur and chlorine in coal, *J. Appl. Chem.* 5 (1955) 467-470.
121. Nadkarni, R. A.; Multitechnique multielemental analysis of coal and fly ash, *Anal. Chem.* 52 (1980) 929-935.
122. Nadkarni, R. A.; Pond, D. M.; Applications of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale, *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.
123. Naozuka, J.; Veiga, M. A. M. S.; Oliveira, P. V.; Oliveira, E.; Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 917-921.
124. Narasaki, H.; Determination of arsenic and selenium in fat materials and petroleum products by oxygen bomb combustion and automated atomic absorption spectrometry with hydride generation, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2481-2486.
125. Narda, F.; Toniolo, R.; Bontempelli, G.; Improved microwave digestion procedure for inductively coupled plasma mass spectrometric determinations of inorganic bromide residues in foodstuffs fumigated with methyl bromide, *Anal. Chim. Acta* 436 (2001) 245-252.
126. Nóbrega, J. A.; Santos, M. C.; Sousa, R. A.; Cadore, S.; Barnes, R. M.; Tatro, M.; Sample preparation in alkaline media, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 465-495.
127. Nóbrega, J. A.; Trevizan, L. C.; Araújo, G. C. L.; Nogueira, A. R. A.; Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1855-1876.
128. Nogueira, A. R. A.; Mockiuti, F.; Souza, G. B.; Primavesi, O.; Flow injection spectrophotometric catalytic determination of iodine in milk, *Anal. Sci.* 14 (1998) 559-564.
129. Nölte, J.; ICP Emission spectrometry - a practical guide, Wiley – VCH: New York, 2003, 267 p.

130. Osborne, B. G.; Willis, K. H.; Determination of low-levels of chlorine in adipose-tissue by means of the oxygen-flask combustion technique and gas-liquid chromatography, *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.
131. Pavlík, V.; Water extraction of chlorine, hydroxide and other ions from hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 895-906.
132. Pereira, J. S. F.; Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.
133. PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Software Guide, 1006920 A, 2003, Canadá.
134. Pietrogrande, A.; Zancato, M.; Sequential potentiometric microdetermination of chloride and phosphate and its application to the determination of phosphorus and chlorine in organic compounds, *Talanta* 35 (1988) 664-666.
135. Pietrogrande, A.; Zancato, M.; Simultaneous potentiometric micro-scale determination of chlorine and bromine in organic compounds, *Analyst* 110 (1985) 993-994.
136. Quinn, A. M.; Siu, K. W. M.; Gardner, G. J.; Berman, S. S.; Determination of heteroatoms in organic compounds by ion chromatography after Schöniger flask decomposition, *J. Chromatogr. A* 370 (1986) 203-205.
137. Raptis, E.; Knapp, G.; Schalk, A. P.; Novel method for the decomposition of organic and biological-materials in an oxygen plasma excited at high frequency for elemental analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487.
138. Razus, D.; Movileanu, C.; Brinzea, V.; Oancea, D.; Explosion pressures of hydrocarbon-air mixtures in closed vessels, *J. Hazard. Mater. B* 135 (2006) 58-65.
139. Razus, D.; Movileanu, C.; Oancea, D.; The rate of pressure rise of gaseous propylene-air explosions in spherical and cylindrical enclosures, *J. Hazard. Mater. A* 139 (2007) 1-8.
140. Reagen, W. K.; Lindstrom, K. R.; Thompson, K. L.; Flaherty, J. M.; Analytical techniques and method validation for the measurement of selected semivolatile and nonvolatile organofluorochemicals in air, *J. Occup. Environ. Hyg.* 1 (2004) 559-569.
141. Ricks, J. E.; Fleenor, J. E.; Smith, H. R.; The rapid determination of sulfur in coal, *Anal. Chim. Acta* 68 (1974) 480-483.
142. Rodushkin, I.; Axelsson, M. D.; Burman, E.; Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation, *Talanta* 51 (2000) 743-759.

143. Saari-Nordhaus, R.; Junior, J. M. A.; Recent advances in ion chromatography suppressor improve anion separation and detection, *J. Chromatogr. A* 956 (2002) 15-22.
144. Schmidt, N.; Biesaga, M.; Seubert, A.; Trace anions determination in concentrated nitric acid by means of two coupled ion chromatography system, *Microchim. Acta* 146 (2004) 119-128.
145. Schöniger, W.; Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen, *Mikrochim. Acta* 43 (1955) 123-129.
146. Schramel, P.; Hasse, S.; Iodine determination in biological materials by ICP-MS, *Mikrochim. Acta* 116 (1994) 205-209.
147. Selig, W.; Fluorine analysis of plastic-bonded explosives and plastics, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 234 (1968) 261-269.
148. Shreve, R. N.; Brink, J. A. Jr.; *Indústrias de processos químicos*, 4ª ed., Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1977, pp. 44-71.
149. (Skip) Kingston, H. M.; Haswell, S. J. (Eds.); *Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications*, American Chemical Society: Washington, 1997, pp. 4-11, 55-65, 223-279.
150. Sneddon, J.; Hardaway, C.; Bobbadi, K. K.; Reddy, A. K.; Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy - an overview and selected recent applications, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 1-14.
151. Souza, G. B.; Carrilho, E. N. V. M.; Oliveira, C. V.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2195-2201.
152. Spears, D. A.; A review of chlorine and bromine in some United Kingdom coals, *Int. J. Coal Geol.* 64 (2005) 257-265.
153. Spectro Ciros CCD - Software version 01/March 2003, Spectro Analytical Instruments GmbH & Co. KG, Alemanha.
154. Speight, J. G.; *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2002, pp. 351-353.
155. Stibilj, V.; Dermelj, M.; Byrne, A. R.; Simenc, T.; Stekar, J. M.; Determination of trace amounts of selenium in poultry feedstuffs by gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 668 (1994) 449-453.
156. Stoeppler, M.; *Sampling and sample preparation*; Springer-Verlag: Berlin, 1997, p. 192.
157. Sulcek, Z.; Povondra, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press: Florida, 1989, pp. 62, 68, 138, 161, 282.

158. Sun, Y.; Li, H.; Determination of trace selenium in human plasma and hair with ternary inclusion compound-fluorescent spectrophotometry, *Analyst* 125 (2000) 2326-2329.
159. Sundstrom, C.; A rapid method for determining sulphur in coal and coke, *J. Am. Chem. Soc.* 25 (1902) 184-186.
160. Swaine, D. J.; Modern methods in bituminous coal analysis: trace elements, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 15 (1985) 315-346.
161. 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, *Anal. Chim. Acta* 570 (2006) 88-92.
162. Takeda, K.; Arikawa, Y.; Determination of rare earth elements in petroleum by ICP-MS, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.
163. Tanner, S. D.; Baranov, V. I.; Bandura, D. R.; Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1361-1452.
164. Thomas, J. Jr.; Gluskoter, H. J.; Determination of fluorine in coal with the fluorine ion-selective electrode, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1321-1323.
165. Todolí, J. L.; Mermet, J. M.; Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.
166. Toniolo, R.; Bontempelli, G.; Zancato, M.; Pietrogrande, A.; Simultaneous microdetermination of chlorine, bromine and phosphorus in organic compounds by ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 662 (1994) 185-190.
167. Truscott, E. D.; Determination of chlorine in a polyvinyl chloride matrix using the Schöniger oxygen flask and atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 42 (1970) 1657.
168. Varga, I.; Iodine determination in dietary supplement products by TXRF and ICP-AES spectrometry, *Microchem. J.* 85 (2007) 127-131.
169. Vassilev, S. V.; Vassileva, C. G.; Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes, *Fuel Process. Technol.* 48 (1996) 85-106.
170. Vogel, A. I.; *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC: São Paulo, 2002, 462 p.
171. Wang, C. Y.; Zhou, Y. M.; Yang, W. Z.; Fluoride electrode-coupled minicomputer for determination of fluoride in human hair, *Microchem. J.* 51 (1995) 374-378.
172. Wang, J.; 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, *Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.

173. Wasilewska, M.; Goessler, W.; Zischka, M.; Maichin, B.; Knapp, G.; Efficiency of oxidation in wet digestion procedures and influence from the residual organic carbon content on selected techniques for determination of trace elements, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1121-1125.
174. Watanabe, N.; Tanikawa, N.; Oikawa, T.; Inoue, S.; Fukuyama, J.; Improved quartz furnace method for chlorine and sulfur determination in municipal solid waste, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 5 (2003) 69-76.
175. White, R. T.; Kettisch, P.; Kainrath, P.; The high pressure asher: a high-performance sample decomposition system as an alternative to microwave-assisted digestion, *At. Spectrosc.* 19 (1998) 187-192.
176. Wickbold, R.; Neue schnellmethode zur halogenbestimmung in organischen substanzen, *Ang. Chem.* 64 (1952) 133-135.
177. Williams, E. V.; Low-temperature oxygen-fluorine radiofrequency ashing of biological materials in poly(tetrafluoroethylene) dishes prior to the determination of tin, iron, lead and chromium by atomic-absorption spectrometry, *Analyst* 107 (1982) 1006-1013.
178. Woelfl, S.; Mages, M.; Encina, F.; Cold plasma ashing improves the traces element detection of single *Daphnia* specimens by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 2157-2168.
179. Wood, R. A.; Dale, L. S.; Riley, K. W.; A borate fusion method for the determination of fluorine in coal *Fuel* 82 (2003) 1587-1590.
180. Würfels, M.; Jackwerth, E.; Stoeppler, M.; About the problem of disturbances of inverse voltammetric trace analysis after pressure decomposition of biological samples, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 329 (1987) 459-461.
181. Würfels, M.; Jackwerth, E.; Stoeppler, M.; Residues from biological materials after pressure decomposition with nitric acid - 1. Carbon conversion during sample decomposition, *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 1-16.
182. Würfels, M.; Jackwerth, E.; Stoeppler, M.; Residues from biological materials after pressure decomposition with nitric acid - 2. Influence of reaction-products on inverse voltammetric element determination, *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 17-30.
183. Yang, S.; Fu, S.; Wang, M.; Determination of trace iodine in food and biological samples by cathodic stripping voltammetry, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2970-2973.
184. Yao, T. C.; Porsche, F. W.; Determination of sulfur and chlorine in petroleum liquids by X-ray fluorescence, *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.
185. Yun-Chuan, G. Y.; Qin-Fen, G.; Ming-Xing, S.; Zhi-Xiu, Z.; Zong-Hong, C.; Simultaneous measurements of arsenic, bromine and iodine in coal and coke by

- inductively coupled plasma-mass spectrometer, *Chin. J. Anal. Chem.* 35 (2007) 1175-1178.
186. Zhang, J.; Li, L.; Zhang, J.; Zhang, Q.; Yang, Y.; Determination of silicon, iron, and vanadium in petroleum coke by microwave digestion-microwave plasma torch atomic emission spectrometry, *Petrol. Sci. Technol.* 25 (2007) 443-451.
187. Zischka, M.; Kettisch, P.; Schalk, A.; Knapp, G.; Closed vessel microwave-assisted wet digestion with simultaneous control of pressure and temperature in all vessels, *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 90-95.

ANEXO I

Neste anexo será apresentada uma breve revisão das técnicas utilizadas para a decomposição de amostras de alimentos para a subsequente determinação de iodo, assim como das técnicas utilizadas para a determinação deste elemento. Posteriormente, serão discutidos os resultados obtidos para a determinação de iodo por ICP-MS após a combustão das amostras por MIC. Será feita, ainda, uma comparação dos resultados obtidos pelo empregando MIC, com os obtidos por extração com hidróxido de tetrametilamônio e por decomposição com HNO₃ em sistema pressurizado.

Determinação de iodo em alimentos por ICP-MS após decomposição por MIC

Resumo

Este trabalho descreve a aplicação do método de combustão iniciada por microondas (MIC) para decomposição de amostras de alimentos e subsequente determinação de iodo por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A exatidão do procedimento proposto foi avaliada para iodo usando material de referência certificado (CRM) de leite em pó, farelo de milho e músculo bovino. Este procedimento foi aplicado para a decomposição de amostras contendo baixas concentrações de iodo e foi comparado com procedimentos de extração com solução alcalina, bem como com procedimento de decomposição por via úmida com sistema fechado. Contudo, não foram obtidos bons resultados quando estes procedimentos foram aplicados nas amostras avaliadas. Com o emprego de MIC podem ser decompostas simultaneamente até oito amostras e uma única solução absorvedora de iodo pode ser utilizada para todas as matrizes. O limite de detecção (LOD, 3σ , $n=10$) para iodo foi de $0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ e até oito amostras podem ser decompostas simultaneamente.

1. Introdução

Considerando que o iodo é um dos elementos-traço essenciais, presente em processos metabólicos em humanos e animais, sua determinação em alimentos torna-se de grande importância. A presença de iodo em alimentos é considerada essencial à dieta humana, podendo este elemento ser encontrado naturalmente ou, até mesmo, adicionado como suplemento. Além disso, compostos de iodo são algumas vezes usados como desinfetantes, podendo ser encontrados posteriormente nos alimentos industrializados.^{1,2,3}

No organismo humano o iodo é, geralmente, encontrado na forma de hormônios da tireóide (tiroxina-T4 e tri-iodotirononina-T3), bem como intermediários desses hormônios e seus produtos de degradação (moniodotirosina-MIT e diiodotirosina-DIT). Em alimentos e materiais biológicos, o iodo está geralmente presente como iodeto, forma química que pode ser eficientemente absorvida pelo trato gastrointestinal. A deficiência de iodo pode levar ao mau funcionamento do organismo, em especial à doença do bócio e seu excesso pode levar ao desequilíbrio da tireóide.^{1,2,3}

Dessa forma, é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para a determinação de iodo em alimentos, em especial, em baixas concentrações (menores que $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$). Dentre as técnicas analíticas que podem ser citadas destacam-se a espectrofotometria no ultravioleta e visível, a voltametria, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a análise por ativação neutrônica (NAA), a cromatografia de íons (IC) e a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF).¹⁻⁴ De maneira geral, quando se objetiva a determinação de iodo, a etapa de decomposição das amostras é crítica devido, principalmente, a sua volatilidade na forma de HI ou I₂. Além disso, os reagentes e o procedimento escolhido não devem interferir na etapa de determinação.¹

A respeito das técnicas utilizadas para a determinação de I, algumas como potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE) e XRF não apresentam limites de

¹ Knapp, G. *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.

² Vanhoe, H. *et al.*; *Analyst* 118 (1993) 1015-1019.

³ Gélinas, Y.; Krushevska, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

⁴ Varga, I.; *Microchem. J.* 85 (2007) 127-131.

detecção suficientemente baixos para os níveis de concentração comumente presentes em alimentos. Em relação à NAA, esta técnica não é, ainda, disponível para a maior parte dos laboratórios analíticos. A IC e a voltametria permitem a determinação em baixas concentrações, entretanto, exigem uma extensiva etapa de preparo das amostras, uma vez que são menos robustas e susceptíveis a interferências.¹

Em especial, a ICP-MS possibilita a determinação de iodo com elevada sensibilidade e rapidez. Alguns métodos disponíveis na literatura demonstram a possibilidade de determinação de iodo por ICP-MS em fluidos biológicos e amostras de alimentos sem muitas etapas de preparo das amostras, alcançando baixos limites de detecção.^{2,5,6,7} Usualmente, o preparo das amostras consiste de uma simples diluição ou dispersão em solução alcalina, como NH_4OH 0,5% (v/v),² NaOH 0,05 mol l^{-1} ,⁸ hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) 2,5%,^{8,9} e misturas comerciais de aminas terciárias (CFA-C, 5%, v/v)¹⁰ para evitar perdas de iodo, causando recuperações não-quantitativas e efeito de memória no sistema de introdução, durante as determinações por ICP-MS.^{2,3,11}

Particularmente para a determinação de iodo em alimentos, a necessidade de decomposição ácida de amostras sólidas sugere o uso de tratamentos posteriores com oxidantes, como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 e NaOCl , para oxidar o iodeto volátil a iodato não volátil.^{2,3} Procedimentos de decomposição por via úmida seguidos da extração com tolueno e co-precipitação com Bi_2S_3 e posterior determinação por NAA também foram relatados, alcançando limite de detecção de 2 ng g^{-1} .¹² Amostras de suplementos dietéticos foram solubilizadas em HNO_3 para a determinação por ICP OES (LOD de 370 $\mu\text{g l}^{-1}$).⁴ Também, para determinação de iodo por ICP OES, amostras de materiais de referência certificado (CRMs) de leite em pó (IRMM BCR 151 e NIST SRM 1549) foram decompostas com HNO_3 , em sistemas aberto e fechado, assistidos por microondas, seguido de precipitação

¹ Knapp, G. *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.

² Vanhoe, H.; *Analyst* 118 (1993) 1015-1019.

⁵ Allain, P. *et al.*; *Analyst* 115 (1990) 813-815.

⁶ Cox, R. J.; Pickford, C. J.; Thompson, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 635-640.

⁷ Ward, N. I.; Durran, S. F.; Gray, A. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1139-1146.

⁸ Schramel, P.; Hasse, S.; *Mikrochim. Acta* 116 (1994) 205-209.

⁹ Stürup, S.; Büchert, A.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 354 (1996) 323-326.

¹⁰ Nóbrega, J. A. *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1243-1246.

³ Gélinas, Y.; Krushevskaya, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

¹¹ Al-Ammar, A.; Reitznerová, E.; Barnes, R. M.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 479-482.

¹² Rao, R. R.; Chatt, A.; *Analyst* 118 (1993) 1247-1251.

⁴ Varga, I.; *Microchem. J.* 85 (2007) 127-131.

com AgNO_3 e diluição em NH_4OH 20% (v/v).¹³ Ainda, métodos alternativos de mineralização tem sido sugeridos, tais como procedimentos de decomposição por via seca com ácido perclórico, para converter o iodeto em iodato. No entanto, para os procedimentos baseados nesta conversão, a etapa de determinação deve ser imediata, devido à rápida reconversão do iodato a iodeto.^{14,15,16}

Para evitar a perda de espécies voláteis, procedimentos baseados na extração com soluções alcalinas têm sido sugeridos, bem como técnicas baseadas na combustão da amostra.^{1,2,3} Em especial, a combustão em sistema fechado, utilizando soluções para a absorção dos analitos tem sido considerada adequada para a posterior determinação de halogênios, resultando em digeridos com baixos teores de carbono residual, que são compatíveis com as técnicas instrumentais de análise.^{17,18}

Para a determinação de compostos de iodo em amostras de alimentos, Chen *et al.*¹⁹ propuseram um procedimento de extração assistido por microondas utilizando 10 ml de TMAH 10% (m/v) e 0,2 g de amostra, a 90 °C, por 10 min com o emprego de eletroforese capilar hifenada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (CE-ICP-MS). O LOD foi de $1 \mu\text{g l}^{-1}$, para iodeto e iodato e as recuperações foram de 90 a 107%. Os autores destacaram, ainda, que os resultados obtidos por extração foram comparáveis aos obtidos após decomposição da amostra com HNO_3 em sistema pressurizado assistido por microondas.¹⁹

Vanhoe *et al.*² propuseram a determinação da concentração de I em leite em pó e soro humano por ICP-MS após extração assistida por microondas utilizando solução de NH_4OH . Resultados concordantes foram obtidos para os CRMs (IRMM BCR 150, IRMM BCR 151 e NIST SRM 1549) e, para as amostras de soro humano, os resultados foram comparáveis aos determinados por outros autores que utilizaram ICP-MS e NAA. A influência da diluição da amostra em HNO_3 e NH_4OH para a etapa de determinação foi avaliada e os resultados

¹³ Naozuka, J. *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 917-921.

¹⁴ Fasset, J. D.; Murphy, T. J.; *Anal. Chem.* 62 (1990) 386-389.

¹⁵ Holak, W.; *Anal. Chem.* 59 (1987) 2218-2221.

¹⁶ Larsen, E. H.; Ludwigsen, M. B.; *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 435-439.

¹ Knapp, G. *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.

² Vanhoe, H. *et al.*; *Analyst* 118 (1993) 1015-1019.

³ Gélinas, Y.; Krushevska, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

¹⁷ Flores, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

¹⁸ Souza, G. B. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2195-2201.

¹⁹ Chen, J. H.; Wang, K. E.; Jiang, S. J.; *Electrophoresis* 28 (2007) 4227-4232.

mostraram que, se o I estiver presente na forma de iodeto, a utilização de HNO_3 leva a resultados errôneos, além da necessidade de utilização de NH_4OH para minimizar os problemas relativos a efeitos de memória.²

Diferentes métodos de preparo das amostras foram avaliados por Knapp *et al.*¹ para a decomposição de materiais biológicos e de alimentos, para a determinação de I por ICP-MS e, comparativamente, por espectrofotometria. A decomposição das amostras foi avaliada em frascos de quartzo sob alta pressão, utilizando HNO_3 e mistura $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 5:1, bem como em sistema de decomposição a alta temperatura e pressão (HPA), utilizando temperaturas de até 280 °C e tempo de aquecimento de 3 h e 20 min. Também foi avaliada a decomposição em frasco de combustão de Schöniger (20 a 25 mg, TMAH 0,5%, v/v, como solução absorvedora) e procedimento de extração com TMAH, a 90 °C, por 3 h (500 mg, 5 ml de H_2O e 1 ml de TMAH 25%). Os autores relataram que boas concordâncias foram obtidas para CRMs (IRMM BCR 150, IRMM BCR 422, NIST SRM 1566 a, NIST SRM 8415, IRMM BCR 129, IRMM BCR 186) com todas as técnicas de decomposição avaliadas. Comparando a técnica espectrofotométrica com ICP-MS (LOD de 10 ng l⁻¹), a espectrofotometria pode ser sugerida como alternativa de baixo custo, embora o limite de detecção seja mais elevado.¹

Com relação ao uso de técnicas de combustão para o preparo de amostras, Schramel *et al.*⁸ obtiveram recuperações quantitativas para a determinação de I em amostras biológicas, utilizando o frasco de combustão de Schöniger. Como solução absorvedora, NaOH e TMAH foram utilizados. O uso da bomba de combustão e solução de CFA-C para a absorção de I também foi sugerido para a decomposição de amostras biológicas, para a determinação por ICP-OES.¹⁸ Gélinas *et al.*³ utilizaram o sistema Trace-O-Mat para a combustão de amostras de alimentos e materiais biológicos, para a determinação por ICP-MS. Como solução coletora após a decomposição, foi avaliado o uso de NaOH (0,05 mol l⁻¹) e solução CFA-C (5%), tendo sido obtido melhores resultados com o uso

² Vanhoe, H. *et al.*; *Analyst* 118 (1993) 1015-1019.

¹ Knapp, G. *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.

⁸ Schramel, P.; Hasse, S.; *Mikrochim. Acta* 116 (1994) 205-209.

¹⁸ Souza, G. B. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2195-2201.

³ Gélinas, Y.; Krushevska, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

da solução de aminas. Foi obtida concordância para diferentes CRMs e o LOD foi 14,8 ng l⁻¹.³

Tendo em vista a importância da determinação de iodo em amostras de alimentos, este trabalho teve por objetivo demonstrar a aplicabilidade do procedimento empregando MIC para a decomposição de amostras de leite em pó, fígado bovino e farinha de trigo e de milho, para a subsequente determinação de iodo por ICP-MS. Adicionalmente, para comparação com os resultados obtidos por MIC foi feita a decomposição das amostras com HNO₃ concentrado em sistema pressurizado assistido por microondas, assim como a extração de iodo com TMAH.

2. Materiais e Métodos

2.1. Instrumentação

Um sistema pressurizado com aquecimento por radiação microondas *Multiwave 3000*[®] (*Microwave sample preparation system*, Anton Paar, <http://www.anton-paar.com>, Áustria) foi utilizado para a decomposição das amostras por MIC, por via úmida, assim como para os procedimentos de extração. O sistema é equipado com oito frascos de quartzo, com volume interno de 80 ml. As condições máximas de temperatura, pressão e potência de operação são, respectivamente, 280 °C, 80 bar e 1400 W. Para o procedimento de combustão foi utilizado um dispositivo de quartzo inserido dentro do frasco de decomposição, que serve como suporte para as amostras, conforme descrito em trabalho anterior.^{20,21}

Iodo (m/z = 127) foi determinado por ICP-MS (Elan DRC II, PerkinElmer SCIEX, <http://www.perkinelmer.com>, Canadá). O espectrômetro foi equipado com um nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, EUA), uma câmara de nebulização do tipo ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália) e com uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc., Austrália) com tubo injetor de quartzo (2 mm d.i.). A otimização dos parâmetros instrumentais utilizados para as determinações,

³ Gélinas, Y.; Krushevska, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

²⁰ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

²¹ Mesko, M. F. *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

incluindo vazão do gás de nebulização, voltagem da lente iônica e alinhamento da tocha, foi feita de acordo com as recomendações do fabricante.²²

Nas determinações utilizando ICP-MS, o plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, <http://whitemartins.com.br>, Brasil).

As amostras foram cominuídas em moinho criogênico (modelo 6750 Spex CertiPrep, <http://www.spexcsp.com>, EUA), secas em estufa convencional com circulação de ar Nova Ética (modelo 400/2ND, <http://www.novaetica.com>, Brasil) e prensadas em prensa hidráulica Specac (modelo Manual Hydraulic Press, 15 ton, <http://www.specac.com>, Inglaterra).

Todos os procedimentos de pesagem efetuados durante este trabalho foram feitos em uma balança analítica Shimadzu (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, <http://www.shimadzu.com.br>, Brasil), com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g.

Um banho de ultra-som Odontobrás (modelo Ultrasonic Cleaner 1440D Série Evolution, <http://www.odontobras.com>, Brasil) foi utilizado para a descontaminação do papel filtro usado como auxiliar no processo de combustão.

2.2. Reagentes

Carbonato de amônio p.a. (Merck, www.merck.com.br, Brasil) foi utilizado para o preparo da solução absorvedora utilizada neste trabalho. Uma solução de nitrato de amônio (6 mol l^{-1}) foi utilizada como iniciador de combustão. Esta solução foi preparada a partir da dissolução do respectivo sal, $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ p.a. Merck, em água. Uma solução de TMAH 25% (m/v) (Sigma-Aldrich, www.sigmaaldrich.com, Alemanha) foi utilizada como solução extratora. As soluções de calibração de I foram preparadas a partir da dissolução de iodeto de potássio p.a. (Merck) em água ou em solução de carbonato de amônio.

Oxigênio, com pureza de 99,9991% (White Martins, www.whitemartins.com.br, Brasil) foi utilizado para a pressurização dos frascos de decomposição pelo sistema proposto por MIC.

Ácido nítrico p.a. (Merck) foi utilizado para decomposição das amostras em sistema pressurizado assistida por microondas, bem como para a descontaminação dos materiais utilizados neste trabalho.

²² PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Software Guide, 1006920 A, 2003, Canadá.

2.3. Materiais diversos

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

O papel filtro (*Black Ribbon Ashless*, Schleicher & Schüll GmbH, Alemanha) foi descontaminado através da imersão do material em álcool etílico 20% (v/v) por 20 min em banho de ultra-som e, posteriormente, lavados com água e secos em capela de fluxo laminar por 2 h.

Os frascos de quartzo do forno de microondas e os suportes para as amostras usados no sistema de combustão proposto foram descontaminados com ácido nítrico concentrado e aquecimento em forno de microondas usando o seguinte programa de aquecimento: *i*) 1400 W por 5 min e *ii*) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento).

2.4. Amostras

As amostras de leite em pó, fígado bovino, farinha de trigo e amido de milho, utilizadas neste trabalho foram obtidas no comércio local. As amostras foram secas em estufa a 105 °C por 1 h e cominuídas até tamanho de partícula inferior a 120 µm em moinho criogênico.

Para a validação do procedimento proposto por MIC os seguintes materiais de referência certificados foram utilizados: IRMM BCR 150 (*Skimed Milk Powder*), IRMM BCR 151 (*Skimed Milk Powder*), NIST SRM 8433 (*Corn Bran*) e NIST SRM 8414 (*Bovine Muscle*). Todas as amostras e CRMs foram prensadas (8 ton) na forma de comprimidos com 13 mm de diâmetro por 1 min.

2.5. Procedimento de decomposição por MIC

O procedimento proposto consiste, basicamente, em pesar 500 mg da amostra na forma de comprimidos e colocar na base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro (15 mm de diâmetro, 12 mg) umedecido com 50 µl de NH_4NO_3 6 mol l⁻¹. O procedimento utilizado foi baseado em trabalhos prévios.^{20,21}

²⁰ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

²¹ Mesko, M. F. *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

Como solução absorvedora para I foi utilizada uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1} . O sistema de decomposição foi pressurizado com 20 bar de oxigênio e submetido ao seguinte programa de irradiação com microondas: *i)* 1400 W por 5 min para a etapa de combustão seguida de refluxo e, *ii)* 0 W por 20 min, para a etapa de resfriamento. Após o resfriamento, as amostras foram aferidas a 25 ml e as determinações de iodo foram conduzidas por ICP-MS.

2.6. Decomposição de alimentos por via úmida assistida por microondas em sistema fechado para posterior determinação de iodo

O procedimento de decomposição para amostras de alimentos por via úmida, em sistema fechado assistido por microondas, foi adaptado da referência 1.

Cerca de 250 mg da amostra foram transferidos para os frascos de quartzo e adicionados 5 ml de HNO_3 concentrado e 1 ml de H_2O_2 50% (v/v). Posteriormente, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento. O programa consiste uma rampa de 10 min a 1400 W, tempo de permanência de 50 min a 1400 W e 20 min a 0 W (etapa de resfriamento).

Após a etapa de aquecimento e resfriamento, as amostras foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas a 25 ml. Posteriormente, as determinações de iodo foram feitas por ICP-MS.

2.7. Procedimentos de extração assistida por microondas em sistema fechado para subsequente determinação de iodo em alimentos

O procedimento para a extração de iodo em amostras de alimentos foi empregado para a comparação com o procedimento proposto e foi adaptado de procedimentos descritos nas referências 1 e 23.

Assim, foram transferidos cerca de 200 mg de amostra para os frascos quartzo e foram adicionados 6 ml da solução de TMAH 1,7 mol l^{-1} . A seguir, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de irradiação com microondas. O programa foi feito utilizando uma rampa de 10 min a 1400 W, tempo de permanência de 50 min a 1400W e 20 min a 0 W (etapa de resfriamento). Devido ao uso da solução de TMAH a temperatura máxima da extração foi limitada em 85 °C, para evitar riscos de degradação do reagente.^{1,23}

¹ Knapp, G. *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.

²³ Tagami, K. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 570 (2006), 88-92.

Após o término do programa, a solução resultante foi transferida para um frasco de polipropileno e feita a aferição para 20 ml com água. Posteriormente, as determinações de I nas amostras foram feitas por ICP-MS.

3. Resultados e Discussão

3.1. Otimizações das condições do procedimento por MIC para a decomposição das amostras de alimentos e subsequente determinação de iodo por ICP-MS

As condições para a decomposição por MIC das amostras de alimentos foram feitas de acordo com trabalhos anteriores.^{17,20,21} Contudo, para garantir a segurança do procedimento de decomposição proposto para as amostras de alimentos, foram avaliados alguns parâmetros como a pressão máxima atingida, bem como a temperatura máxima atingida no processo de combustão. Para este estudo foram utilizadas amostras de leite em pó e fígado bovino. Assim, para a decomposição de 500 mg de amostra de leite em pó, com 20 bar de pressão inicial de O₂, a pressão máxima atingida no sistema foi de $34,5 \pm 0,8$ bar. Neste caso, a variação de pressão no sistema foi de $14,4 \pm 0,6$ bar, n=4. Este valor de pressão corresponde a, aproximadamente, 40% do valor máximo de pressão de operação do sistema de decomposição que é de 80 bar. Nestas condições constatou-se que para a decomposição por MIC de 500 mg de amostra de leite em pó, a pressão máxima atingida no sistema não causa riscos operacionais. Comportamento semelhante foi observado para a combustão de 500 mg de fígado bovino, farinha de trigo e amido de milho. Cabe destacar que o equipamento utilizado para a decomposição destas amostras possibilita o monitoramento em tempo real da pressão durante o processo de combustão proporcionando, assim, segurança adequada durante o procedimento mesmo com a utilização de elevadas massas de amostra.

A determinação da temperatura máxima atingida durante a combustão foi feita de acordo com o descrito na referência 20. As determinações foram feitas com um pirômetro óptico focado diretamente no comprimido em combustão. Para

¹⁷ Flores, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

²⁰ Flores, E. M. M. *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

aproximadamente 250 mg de leite em pó, a temperatura máxima atingida foi 1438 ± 20 °C e para a amostra de fígado bovino foi 1434 ± 17 °C (n=4).

Para a absorção de iodo a solução utilizada no procedimento MIC foi baseada em relatos de trabalhos anteriores, onde a solução escolhida foi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1} . Para avaliar a adequabilidade desta solução para este procedimento, foram decompostos 250 mg dos CRMs IRMM BCR 150 e IRMM BCR 151 (*Skimmed Milk Powder*), conforme descrito no item 2.5 (*Materiais e Métodos*). Os resultados obtidos, após as determinações por ICP-MS, apresentaram concordância de 96 a 99% com os valores certificados para iodo nestes materiais.

Cabe destacar que, durante as determinações por ICP-MS, foram observados problemas de efeito de memória para iodo e, neste caso, conforme recomendado por outros autores,^{1,2,3,8} o sistema de nebulização foi lavado constantemente com uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} . Foi observado, também, que melhores resultados foram obtidos quando as amostras e as soluções de referência para a calibração do equipamento foram preparadas nesta solução. Desta forma, as determinações de I por ICP-MS foram feitas usando estas condições e o limite de detecção obtido para iodo foi de 0,001 $\mu\text{g g}^{-1}$, quando 500 mg de amostra foram decompostos por MIC.

3.2. Comparação do procedimento por MIC com os procedimentos de decomposição por via úmida e de extração em meio de TMAH

Adicionalmente, com a finalidade de comparar os resultados obtidos para iodo pelo procedimento proposto, as amostras foram decompostas com HNO_3 concentrado em sistema pressurizado assistido com radiação microondas (conforme descrito no item 2.6). Foi feita, também, a extração de iodo usando uma solução de TMAH 1,7 mol l^{-1} sob aquecimento, em sistema fechado e assistido por microondas (vide item 2.7). Para este estudo foram utilizados os CRMs IRMM BCR 150 e IRMM BCR 151 - *Skimmed Milk Powder*. Na Tabela 1 são mostrados os

²¹ Mesko, M. F. *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

¹ Knapp, G. *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.

² Vanhoe, H. *et al.*; *Analyst* 118 (1993) 1015-1019.

³ Gélinas, Y.; Krushevska, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.

⁸ Schramel, P.; Hasse, S.; *Mikrochim. Acta* 116 (1994) 205-209.

resultados obtidos para iodo por ICP-MS, após os diferentes procedimentos estudados.

Tabela 1. Resultados para a determinação de iodo por ICP-MS no CRM IRMM BCR 151, após diferentes procedimentos de preparo da amostra (n=4).

Amostra	Concentração de iodo ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	MIC	Decomposição por via úmida	Extração com TMAH	
BCR 150	1,24 \pm 0,04	0,91 \pm 0,06	1,41 \pm 0,11	1,29 \pm 0,09
BCR 151	5,27 \pm 0,10	4,12 \pm 0,21	6,69 \pm 0,43	5,35 \pm 0,14

Como pode ser observado na Tabela 1, a concordância com os valores certificados para iodo quando foi feita a decomposição com HNO_3 concentrado foi de 71% para o IRMM BCR 150 e de 77% para o IRMM BCR 151 e os coeficientes de variação (CVs) foram superiores a 5%. Cabe destacar que, para as determinações de I por ICP-MS, foi necessário que as amostras e as soluções de calibração do equipamento fossem preparadas em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} , devido à retenção de I nas tubulações e no sistema de nebulização.

Para o procedimento de extração com TMAH 1,7 mol l^{-1} , os valores determinados para iodo foram sempre superiores aos valores certificados, tanto para IRMM BCR 150 como para o BCR 151, chegando a valores de até 125% do valor de referência. Além disso, os CVs nestas condições variaram de 6 a 8%. Embora não tenham sido encontrados relatos na literatura para este tipo de comportamento quando o procedimento de extração com TMAH foi aplicado, alguns autores têm relatado problemas devido à presença de carbono orgânico durante as determinações por ICP-MS. Este elemento causa um aumento no sinal que varia de acordo com o potencial de ionização e a razão m/z do elemento a ser determinado.^{24,25} Na tentativa de contornar este problema, as soluções de referência foram preparadas nas mesma concentração de TMAH presente na amostra. Contudo, não foram obtidos resultados satisfatórios. Ademais, no final das determinações de iodo por ICP-MS, foi feita a verificação da sensibilidade do instrumento através do acompanhamento das contagens (cps) obtidas para o

²⁴ Montaser, A.; *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, John Wiley and Sons, New York, 1998.

²⁵ Allah, P.; *Anal. Chem.* 63 (1991) 1497-1498.

isótopo $^{115}\text{In}^+$. De acordo com este monitoramento, foi observado que a sensibilidade diminuiu em cerca de 30%, após as determinações na presença de TMAH. Este fato foi atribuído ao acúmulo de carbono na interface do sistema de introdução de amostra com o separador de massas.

Nas determinações de iodo por ICP-MS, após decomposição das amostras por MIC, as concordâncias obtidas para o IRMM BCR 150 e o IRMM BCR 151 foram de 96% e 99%, respectivamente. Os RSDs obtidos nestas condições foram inferiores a 3%. Comparativamente aos procedimentos de extração e de decomposição por via úmida, o procedimento por MIC apresenta como vantagem a possibilidade de utilizar uma solução absorvedora apropriada à técnica de determinação, como foi o caso da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1} . Todavia, nestas condições também foi necessário que as soluções de calibração fossem preparadas em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} , principalmente devido ao efeito de memória observado para o iodo.

3.3. Determinação de iodo em alimentos após decomposição por MIC

Levando em consideração os resultados obtidos para iodo nos CRMs, IRMM BCR 150 e IRMM BCR 151, após a decomposição por MIC, foram decompostas amostras de alimentos com o objetivo de demonstrar a aplicabilidade do método proposto. Assim, foram decompostas amostras de leite em pó, fígado bovino, farinha de trigo e amido de milho, assim como os CRMs NIST SRM 8414 (*Bovine Muscle*) e NIST SRM 8433 (*Corn Bran*). As concentrações de iodo determinadas por ICP-MS nestas amostras são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados para a determinação de iodo em alimentos, após decomposição por MIC, n=4.

Amostra	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
NIST 8433	$0,027 \pm 0,004$	$0,026 \pm 0,006$
Amido de milho	$0,007 \pm 0,001$	-
Farinha de trigo	$0,013 \pm 0,003$	-
BCR 151	$5,27 \pm 0,10$	$5,35 \pm 0,14$
BCR 150	$1,24 \pm 0,03$	$1,29 \pm 0,09$
Leite em pó	$2,66 \pm 0,06$	-
NIST 8414	$0,034 \pm 0,005$	$0,035 \pm 0,012$
Fígado bovino	$3,84 \pm 0,01$	-

Como pode ser observado na Tabela 2, foi possível determinar iodo em diversos tipos de amostras de alimentos. Os resultados obtidos para iodo nos CRMs mostraram boas concordâncias (acima de 95%) com os valores certificados, mesmo quando o elemento está presente em baixas concentrações como no caso do CRM NIST SRM 8433 e NIST SRM 8414. Para algumas amostras, os valores determinados também foram baixos, como para as amostras de farinha de trigo e amido de milho. Contudo, o CV obtido para a determinação de baixas concentrações de iodo foi próximo a 15%, para as amostras de amido de milho.

4. Conclusão

O método de decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas é adequado para a decomposição de amostras de alimentos para a posterior determinação de iodo por ICP-MS. O limite de detecção (LOD, $3s$, $n=10$) obtido por ICP-MS foi de $0,001 \mu\text{g g}^{-1}$. Desta forma, pode-se destacar que o método proposto, contrariamente a outros descritos na literatura, é adequado, também, para amostras que contenham baixas concentrações de iodo como no caso do leite em pó, fígado bovino, farinha de trigo e amido de milho. Este fato

pode ser atribuído à possibilidade de decomposição de massas de amostras, relativamente, elevadas por MIC, assim como aos baixos limites de detecção obtidos por ICP-MS para iodo. As concordâncias obtidas com os valores certificados para o BCR 150 (*Skimed Milk Powder*), BCR 151 (*Skimed Milk Powder*), NIST 8433 (*Corn Bran*) e NIST 8414 (*Bovine Muscle*) foram superiores a 96%.

No sistema de decomposição utilizado, o tempo necessário para a combustão é de, apenas, 5 min (com etapa de refluxo) e 20 min de resfriamento, além de permitir que seja feita a decomposição de até oito amostras simultaneamente. Foram avaliados, também, procedimentos para extração de iodo, bem como um procedimento de decomposição por via úmida em sistema pressurizado. Contudo, os resultados obtidos não foram satisfatórios. Ademais, foram observados alguns problemas durante a determinação de iodo por ICP-MS devido ao efeito da matriz nas soluções analisadas.

Desta forma, de acordo com os resultados obtidos para o procedimento de decomposição por MIC, pode-se verificar que a metodologia proposta pode ser empregada para a decomposição de amostras de alimentos para a subsequente determinação de iodo por ICP-MS.

5. Referências Bibliográficas

1. Knapp, G.; Maichin, B.; Fecher, P.; Hasse, S.; Schramel, P.; Iodine determination in biological materials - options for sample preparation and final determination, *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 508-513.
2. Vanhoe, H.; Allemeersch, F.; Versieck, J.; Dams, R.; Effect of solvent type on the determination of total iodine in milk powder and human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst* 118 (1993) 1015-1019.
3. Gélinas, Y.; Krushevskaja, A.; Barnes, R. M.; Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP-MS following their combustion within an oxygen stream, *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.
4. Varga, I.; Iodine determination in dietary supplement products by TXRF and ICP-AES spectrometry, *Microchem. J.* 85 (2007) 127-131.

5. Allain, P.; Mauras, Y.; Douge, C.; Jaunault, L.; Delaporte, T.; Beaugrand, C.; Determination of iodine and bromine in plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst* 115 (1990) 813-815.
6. Cox, R. J.; Pickford, C. J.; Thompson, M.; Determination of iodine-129 in vegetable samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 635-640.
7. Ward, N. I.; Durrán, S. F.; Gray, A. L.; Analysis of biological standard reference materials by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1139-1146.
8. Schramel, P.; Hasse, S.; Iodine determination in biological-materials by ICP-MS, *Mikrochim. Acta* 116 (1994) 205-209.
9. Stürup, S.; Büchert, A.; Direct determination of copper and iodine in milk and milk powder in alkaline solution by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 354 (1996) 323-326.
10. Nóbrega, J. A.; Gélinas, Y.; Krushevská, A.; Barnes, R. M.; Direct determination of major and trace elements in milk by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1243-1246.
11. Al-Ammar, A.; Reitznerová, E.; Barnes, R. M.; Thorium and iodine memory effects in inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 479-482.
12. Rao, R. R.; Chatt, A.; Determination of nanogram amounts of iodine in foods by radiochemical neutron activation analysis, *Analyst* 18 (1993) 1247-1251.
13. Naozuka, J.; Veiga, M. A. M. S.; Oliveira, P. V.; Oliveira, E.; Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 917-921.
14. Fasset, J. D.; Murphy, T. J.; Determination of iodine in oyster tissue by isotope dilution laser resonance ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 62 (1990) 386-389.
15. Holak, W.; Determination of iodine in foods by cathodic stripping voltammetry, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2218-2221.
16. Larsen, E. H.; Ludwigsen, M. B.; Determination of iodine in food-related certified reference materials using wet ashing and detection by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 435-439.

17. 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, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.
18. Souza, G. B.; Carrilho, E. N. V. M.; Oliveira, C. V.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2195–2201.
19. Chen, J. H.; Wang, K. E.; Jiang, S. J.; Determination of iodine and bromine compounds in foodstuffs by CE-inductively coupled plasma MS, *Electrophoresis* 28 (2007) 4227-4232.
20. Flores, E. M. M.; Barin, J. S.; Paniz, J. N. G.; Medeiros, J. A.; Knapp, G.; Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.
21. Mesko, M. F.; Moraes, D. P.; Barin, J. S.; Dressler, V. L.; Knapp, G.; Flores, E. M. M.; Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.
22. PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Software Guide, 1006920 A, 2003, Canada.
23. 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, *Anal. Chim. Acta* 570 (2006) 88-92.
24. Montaser, A.; Inductively coupled plasma mass spectrometry, John Wiley and Sons, New York, 1998.
25. Allah, P.; Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 63 (1991) 1497-1498.