**UFSM**

**Tese de Doutorado**

# AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS EM ALUMINA DE ALTA PUREZA

**Lucélia Hoehne**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS – Brasil**

**2011**

# AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS EM ALUMINA DE ALTA PUREZA

por

**Lucélia Hoehne**

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 grau de **DOUTOR EM QUÍMICA**.

Santa Maria, RS – Brasil

2011

**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

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS EM ALUMINA DE ALTA PUREZA**

elaborada por

**Lucélia Hoehne**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de

**Doutor em Química**

COMISSÃO EXAMINADORA:

_____

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

_____

**Profa. Dra. Dirce Pozebon (UFRGS-RS)**

_____

**Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte (FURG-RS)**

_____

**Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)**

_____

**Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler (UFSM-RS)**

Santa Maria, 08 de abril de 2011.

**Dedico este trabalho às pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a sua realização.**

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, orientador e exemplo de professor e pesquisador.

Ao Prof. Dr. Edson Irineu Müller, pela ajuda e sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho.

Aos Profs. Dra. Dirce Pozebon, Dr. Fábio Andrei Duarte, Dr. Juliano Smanioto Barin e Dr. Valderi Luiz Dressler pelos conhecimentos transmitidos e pela participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz, pela confecção das peças de quartzo, pelo auxílio e sugestões para o aperfeiçoamento destas.

Aos colegas do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais, em especial à Liange de Oliveira Diehl e Rochele Sogari Picoloto pela disposição e colaboração prestada durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, Léo, Salete, Lizandra, Letícia Hoehne e Laura Hoehne de Toni, pelo carinho e apoio durante todo esse tempo.

# SUMÁRIO

**LISTA DE FIGURAS** ..... ***viii***

**LISTA DE TABELAS** ..... ***xii***

**LISTA DE ABREVIATURAS** ..... ***xiv***

**RESUMO** ..... ***xvi***

**ABSTRACT** ..... ***xviii***

**1. INTRODUÇÃO** ..... **1**

**2. REVISÃO DA LITERATURA** ..... **5**

**2.1. Cerâmicas avançadas** ..... 5

**2.2. Alumina** ..... 7

**2.3. Impurezas em alumina** ..... 10

**2.4. Métodos de preparo de amostras inorgânicas** ..... 14

2.4.1. Decomposição com ácidos ..... 15

2.4.2. Decomposição por fusão ..... 16

2.4.3. Extração de halogênios em meio alcalino ..... 17

2.4.4. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas ..... 18

2.4.5. Piroidrólise ..... 18

2.4.5.1. Uso de aceleradores ..... 22

2.4.5.2. Uso de diferentes gases carreadores ..... 24

2.4.5.3. Modificações no sistema de piroidrólise ..... 25

**2.5. Técnicas para determinação de halogênios** ..... 35

2.5.1. Potenciometria ..... 35

2.5.2. Cromatografia de íons ..... 36

2.5.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado....38
2.5.4. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado....39
2.5.5. Espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite....41
2.5.6. Análise por ativação neutrônica....43

**3. MATERIAIS E MÉTODOS....44**
**3.1. Instrumentação**....44
**3.2. Reagentes**....48
**3.3. Outros materiais**....50
**3.4. Amostras**....50
**3.5. Espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite**....51
**3.6. Fusão**....52
**3.7. Extração dos halogênios em água**....53
**3.8. Extração alcalina**....54
**3.9. Combustão iniciada por micro-ondas**....55
**3.10. Sistema de piroidrólise**....58
3.10.1. Escolha da solução absorvedora....61
3.10.2. Avaliação da temperatura de liberação dos halogênios....61
3.10.3. Avaliação do tempo de aquecimento do reator....61
3.10.4. Avaliação da vazão de ar comprimido....62
3.10.5. Avaliação do uso de acelerador para a liberação de Br, Cl, F .62
3.10.6. Avaliação da massa de amostra....62
**3.11. Comparação dos resultados obtidos pelos diferentes métodos de preparo de amostra**....62

**4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS....64**
**4.1. Determinação de Cl por análise por ativação neutrônica**....64

**4.2. Determinação de F por absorção molecular com vaporização em forno de grafite** ..... 65
**4.3. Decomposição por fusão** ..... 66
**4.4. Extração dos halogênios em água** ..... 67
**4.5. Extração alcalina** ..... 68
**4.6. Combustão iniciada por micro-ondas** ..... 73
**4.7. Avaliação do sistema de Piroidrólise** ..... 79
4.7.1. Escolha da solução absorvedora ..... 79
4.7.2. Temperatura de liberação dos halogênios ..... 83
4.7.3. Tempo de aquecimento do reator ..... 85
4.7.4. Vazão de ar ..... 88
4.7.5. Avaliação do uso de acelerador para a liberação de Cl, F, Br e I ..... 90
4.7.6. Avaliação da massa de amostra ..... 93
4.7.7. Parâmetros de mérito ..... 95
**4.8. Limites de detecção par Br, Cl, F e I** ..... 96
**4.9. Comparação dos resultados obtidos mediante os diferentes métodos de preparo das amostras de alumina** ..... 98

**5. CONCLUSÕES ..... 106**

**6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 108**

**7. ANEXOS ..... 127**

**Figura 1.** Processos de obtenção da alumina. Adaptado de Habashi[46] e Silva Filho, Alves e Da Motta[113] .....8

**Figura 2.** Sistema para a piroidrólise proposto por Warf, Cline e Tevebaugh[136] A) frasco contendo água destilada, B) tubo de platina, C) forno (1000 °C), D) suporte de platina, E) condensador, F) frasco coletor de condensado. .....21

**Figura 3.** Adaptado de Clements, Sergeant e Webb[22] A) entrada de ar comprimido, B) fluxômetro, C) plataforma de níquel contendo água, D) tubo de sílica fundida, E) suporte de sílica contendo a amostra e o acelerador, F, G e H) queimadores de Bunsen, I) frasco coletor. .....27

**Figura 4.** Adaptado de Whitehead and Thomas.[142] A) água desionizada, B) capilar do nebulizador (i. d. = 0,6 mm), C) tubo de silicone, D) fluxômetro, E) medidor de pressão, F) compressor de ar, G) nebulizador, H) adaptador de PTFE, I) resistência para aquecimento (400 W), J) dreno para água, K) suporte de alumina, L) tubo reator de alumina, M) junta para a conexão de PTFE, N) grampos conectores, O) tubo de sílica (i. d.= 15 mm), P) frasco coletor graduado (200 ml), Q) capilar de PTFE, R) solução absorvedora (NaOH). .....28

**Figura 5**. Sistema adaptado de Langenauer e Krähenbühl.[66] A) manta de aquecimento, B) vapor d´água, C) gás de arraste, D) forno móvel (1200 °C), E) suporte de níquel e tubo de quartzo, F) condensador, G) solução de NaOH. .....30

**Figura 6**. Sistema de piroidrólise proposto por Dressler *et al.*[29] (Figura 6,1) e sistema usado por Taflick[112] (Figura 6,2) A) bomba de ar; B) fluxômetro; C) gerador de vapor d'água; D) dispositivo de aquecimento; E) coletor de água; F) conexão; G) adaptador (silicone); H) tubo de quartzo (L= 15 cm, i.d. = 2 cm); I) plataforma de quartzo (L = 2 cm, largura = 1 cm, profundidade = 0,5 cm); J) condensador (tubo de PTFE, L = 50 cm, i.d. = 0,2 cm); L) banho de gelo; M) frasco de polipropileno graduado (15 mL) proposto por Dressler *et al.*[29] e dois frascos de polipropileno graduados (15 mL) usado por Taflick[121]; N) tubos de PTFE (L = 20 cm, i.d. = 0,5 cm); O) queimador; P) elevador mecânico. .....32

**Figura 7**. Sistema de piroidrólise em execução de procedimento de preparo de amostra. .....60

**Figura 8**. Fluxograma dos métodos de preparo de amostra para posterior determinação de halogênios em alumina.....63

**Figura 9**. Sinal de AlF e sinal de fundo de 0,24 mg de alumina. Massa de $Al^{3+}$ e de $Ba^{2+}$: 2,5 µg e 10 µg, respectivamente. Temperatura de pirólise e de vaporização: 800 °C e 2300 °C, respectivamente.....65

**Figura 10**. Concentração dos elementos em alumina após diferentes métodos de preparo de amostra. Massa de amostra: 1g (n = 4). .....69

**Figura 11**. Extração alcalina de Cl em alumina em função da concentração de $(NH_4)_2CO_3$. Massa de amostra: 1 g (n = 4). .....71

**Figura 12**. Extração alcalina de F em alumina em função da concentração de $(NH_4)_2CO_3$. Massa de amostra: 1 g (n = 4). .....72

**Figura 13**. Extração alcalina de Br em alumina em função da concentração de $(NH_4)_2CO_3$. Massa de amostra: 1 g (n = 4). .....73

**Figura 14**. Comprimidos de alumina + celulose (0,3 g + 0,3 g), a) antes MIC e b) após a MIC. As condições de operação do equipamento são citadas na Tabela 5 e item 3.9. .....76

**Figura 15**. Efeito da massa de amostra 1 adicionada a 0,5 g de celulose na forma de comprimido na liberação de Br, Cl, F e I em alumina por MIC. A determinação das concentrações de Br, Cl e I foi feita por ICP-MS e a de F por potenciometria direta com ISE (n = 4).. .....77

**Figura 16**. Influência da solução absorvedora na coleta de halogênios liberados da alumina por piroidrólise. Condições do método: tempo de reação: 10 min, massa de amostra: 0,5 g, temperatura: 1000 °C e vazão de ar comprimido: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4). .....81

**Figura 17**. Influência da concentração de $(NH_4)_2CO_3$ usada para a absorção de halogênios em alumina liberados por piroidrólise. Condições do método: tempo de reação: 10 min, massa de amostra: 0,5 g, temperatura: 1000 °C e vazão de ar comprimido: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4).....83

**Figura 18**. Efeito da temperatura na liberação do Br, Cl, F e I em alumina por piroidrólise. Condições do método: tempo de reação de 10 min, solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, 0,5 g de alumina e vazão de ar comprimido: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4).. .....84

**Figura 19**. Efeito do tempo de aquecimento do reator para a liberação de Br, Cl, F e I em alumina por piroidrólise e determinação por IC e por ICP-MS. Condições do método: solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura do reator: 950 °C, 0,5 g de amostra e vazão de ar comprimido: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4). .....86

**Figura 20**. Avaliação da vazão de ar comprimido para a liberação de Br, Cl, F e I de alumina por piroidrólise e determinação por IC e ICP-MS. Condições do método: solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura do reator: 950 °C, tempo de reação: 10 min e 0,5 g de amostra (n = 4). .....88

**Figura 21**. Projeção da amostra de alumina no reator (indicado pela seta) à vazão de ar comprimido: 0,8 L $min^{-1}$.....89

**Figura 22**. Influência do acelerador na liberação de halogênios em alumina por piroidrólise em função do tempo. Condições do método: solução absorvedora, $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura do reator: 950 °C, tempo de reação: 10 min, vazão de ar: 0,2 L $min^{-1}$. Foram usados 0,2 g de alumina + 0,2 g de $V_2O_5$ (n = 4).. .....91

**Figura 23.** Influência da massa de acelerador em diferentes misturas de amostra e $V_2O_5$ para a liberação de halogênios em alumina por piroidrólise. Condições do método: solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura do reator: 950 °C, tempo de reação: 10 min, vazão de ar: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4).....92

**Figura 24**. Efeito da massa de amostra na liberação de Br, Cl e F em alumina por piroidrólise. Condições do método: tempo de reação: 10 min, solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura: 950 °C e vazão de ar: 0,2 L $min^{-1}$( n = 4).....94

**Figura 25**. Cromatograma obtido para amostra de alumina; halogênios em $(NH_4)_2CO_3$ 1,25 mmol $L^{-1}$ após piroidrólise. Fase móvel: $Na_2CO_3$ 3,2 mmol $L^{-1}$ e $NaHCO_3$ 1,0 mmol $L^{-1}$.. .....100

**Tabela 1.** Parâmetros operacionais para a determinação de Br, Cl e I por ICP-MS. .....45

**Tabela 2.** Parâmetros operacionais para a determinação de Br, Cl e I por ICP OES. .....47

**Tabela 3.** Programa de aquecimento usado para a determinação de F por MAS (adaptado de Flores *et al.*[37]). .....52

**Tabela 4.** Programa de temperatura do forno de micro-ondas utilizado no preparo das amostras de alumina.[78] .....54

**Tabela 5.** Programa com refluxo de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por MIC (adaptado de Pereira[91]). .....57

**Tabela 6.** Concentrações de Br, Cl e I medidas por ICP-MS e de F por potenciometria direta com ISE em alumina após a MIC. .....78

**Tabela 7.** Parâmetros de mérito para liberação de halogênios da alumina por piroidrólise.....96

**Tabela 8.** Limites de detecção obtidos por IC, ICP OES, ICP-MS, potenciometria direta com ISE e GF MAS, em µg $g^{-1}$. Com exceção da determinação de I por piroidrólise, em que a massa de amostra foi 0,2 g, para os demais elementos (MIC ou piroidrólise) a massa de amostra foi 0,5 g. O LOD para GF MAS, foi calculado considerando 0,25 mg de amostra. .....97

**Tabela 9.** Concentração de Cl (em µg $g^{-1}$) empregando diferentes métodos de preparo de amostra e determinação por IC e ICP-MS no modo DRC (n = 4).....99

**Tabela 10.** Concentração para F (em µg $g^{-1}$) empregando diferentes métodos de preparo de amostra e determinação por IC (n = 4).. .....99

**Tabela 11.** Concentração de Cl e F (em µg $g^{-1}$) em alumina, após piroidrólise, empregando diferentes técnicas de determinação (n = 4). .....101

**Tabela 12.** Concentração de Br (µg $g^{-1}$) em alumina, após diferentes métodos de preparo de amostra e determinação por ICP-MS (n = 4).. .....102

**Tabela 13.** Concentração de I (µg $g^{-1}$) encontrada na alumina após piroidrólise e MIC. Determinação por ICP-MS (n = 4). .....102

**Tabela 14.** Comparação das condições dos diferentes métodos de preparo de amostra de alumina.....103

1. AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*
2. ANOVA, análise de variância
3. CC, cela de colisão, do inglês *collision cell*
4. CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*
5. d.i., diâmetro interno
6. DP, desvio padrão
7. DRC, cela dinâmica de reação, do inglês *dinamic reaction cell*
8. ETV, vaporização eletrotérmica, do inglês *electrothermal vaporization*
9. F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*
10. GF MAS, espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite, do inglês *graphite furnace molecular absorption spectrometry*
11. HMDC, hexametileno-ditiocarbamato
12. HPLC, cromatografia a líquido de alta eficiência, do inglês *high performace liquid chromatography*
13. HC-CS-AAS, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, do inglês *high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*
14. IC, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*
15. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
16. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
17. IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
18. ISE, eletrodo íon seletivo, do inglês *ion-selective electrode*
19. LOD, limite de detecção, do inglês *limit of detection*

20. LOQ, limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*
21. MAS, espectrometria de absorção molecular, do inglês *molecular absorption spectrometry*
22. MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*
23. m/z, razão massa/carga
24. NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*
25. PFTE, politetrafluoroetileno
26. PTFE-PFA, politetrafluoretileno-perfluoroalcóxi
27. RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*
28. SD, desvio padrão, do inglês *standard deviation*
29. v/v, volume por volume
30. XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

**Título: Avaliação de métodos de preparo de amostra para a determinação de halogênios em alumina de alta pureza**

Autora: Lucélia Hoehne

Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

A alumina é um material cerâmico avançado que apresenta resistência à oxidação, possui baixa condutividade térmica, é quimicamente inerte, sendo usada em diferentes áreas. Porém a presença de elementos traço neste material pode comprometer as características desejadas do produto final. Além de metais, pesquisas mostram que os halogênios também podem alterar as características da alumina. Para tanto, necessita-se de métodos de preparo de amostra e técnicas analíticas adequadas para a determinação de halogênios em alumina. Desse modo, neste trabalho, foram avaliados diferentes métodos de preparo de amostra como a fusão alcalina, a extração dos halogênios em água com e sem aquecimento por micro-ondas, extração alcalina, combustão iniciada por micro-ondas e piroidrólise para a posterior determinação dos halogênios em alumina. O Br e o I foram determinados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. O Cl foi determinado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, cromatografia de íons e por análise por ativação neutrônica. O F foi determinado por cromatografia de íons, por eletrodo íon seletivo e por espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite. A exatidão dos resultados foi avaliada através de comparação estatística (ANOVA, nível de confiança de 95%) e não foi observada diferença significativa entre os resultados obtidos por combustão iniciada por micro-ondas e por piroidrólise para Br, Cl, F e I, sendo considerados os métodos de preparo de amostra mais adequados para posterior determinação dos halogênios. Desvios padrão relativos menores que 18% foram obtidos para todos os analitos. Para a aplicação da combustão iniciada por micro-ondas, foi necessário o uso de celulose microcristalina como um auxiliar de combustão para a liberação de todos

os halogênios. Para isto, foram feitos comprimidos de até 0,5 g de amostra com massa fixa de 0,5 g de celulose microcristalina, sendo necessários 6 mL de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$ como solução absorvedora. Para a piroidrólise, todos os halogênios foram extraídos empregando as seguintes condições: solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, tempo de reação de 10 min, temperatura do reator de 950 °C e vazão de ar comprimido de 0,2 L $min^{-1}$. Foi possível a introdução de até 0,5 g de amostra no reator. Para a extração de I foi necessário o uso de $V_2O_5$ como acelerador, com 0,2 g de amostra e 0,4 g de acelerador.

**Title: Evaluation of sample preparation methods for halogens determination in high-purity alumina**

Author: Lucélia Hoehne

Supervisor: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

The presence of trace elements in high purity alumina (e.g. halogens) can compromise the final product characteristics. In this work, different sample preparation methods based on alkaline fusion, halogen extraction in water with and without microwave heating, alkaline extraction, microwave-induced combustion and pyrohydrolysis for further halogens determination were evaluated. Bromine and iodine were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Chlorine was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-MS, ion chromatography (IC) and ion-selective electrode. Fluorine was determined by IC, ion-selective electrode and molecular absorption spectrometry with graphite furnace vaporization. No statistical difference was observed (ANOVA, 95% confidence level) between microwave induced combustion and pyrohydrolysis results for Br, Cl, F and I. These methods were considered as more suitable for further halogen determination. Relative standard deviations were lower than 18% for all analytes. For microwave induced combustion, the use of microcrystalline cellulose was necessary as a combustion auxiliary for all halogens. Pellets up to 0.5 g of sample (exceptionally for I, 0.2 g) and 0.5 g of microcrystalline cellulose were used, with 6 mL of 50 mmol $L^{-1}$ $(NH_4)_2CO_3$ as absorbing solution. For I the use of $V_2O_5$ (0.4 g) was also necessary. For pyrohydrolysis, all halogens were extracted with the following conditions: absorbing solution 50 mmol $L^{-1}$ $(NH_4)_2CO_3$, 10 min of reaction time, reactor temperature of 950 °C and 0.2 L $min^{-1}$ of compressed air flow-rate.

# 1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de materiais de alta pureza, surgiram diversos tipos de cerâmicas avançadas, que podem ser feitas a partir de óxidos, nitretos, carbetos e boretos. Estes materiais possuem estrutura química bem definida, apresentando resistência à corrosão e altas temperaturas. Além disso, geralmente apresentam boa resistência mecânica, alta condutividade térmica, com propriedades dielétricas moderadas e com alta durabilidade química, sendo, desta forma, utilizadas largamente em diversos segmentos industriais.[14,15,105]

Dentre estes materiais, a alumina (ou óxido de alumínio - $Al_2O_3$) é um material bastante usado em semicondutores,[115] na medicina,[133] em catalisadores,[51] na constituição de materiais refratários, como agente desidratante,[115] entre outros.[51,107]

As cerâmicas avançadas, como a alumina, são sintetizadas sob condições rígidas, buscando-se características físicas e químicas desejáveis. Dessa forma, frente à demanda para o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos com características térmicas, elétricas e mecânicas específicas, faz-se necessária a determinação da composição química do produto acabado já que esta tem relação direta com as propriedades específicas destes materiais. O uso das cerâmicas não depende somente de sua estrutura básica e de seus aditivos mas, também, dos elementos traço presentes que podem alterar as características desejadas.[69,90, 147]

---

[14] Broekaert, J. A. C., *et. al*., *J. Anal. At. Spectrom*. 9 (1994) 1063-1070.
[15] Broekaert, J. A. C., *et al*., *Fresenius J. Anal. Chem.* 332 (1989) 825-838.
[105] Rödel, J., *et. al*., *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1549-1560.
[115] Sômiya, S., *et. al*., *Handbook of advanced ceramics, vol II: processing and their applications*, Elsevier Inc., London, UK, 2003, 495 p.
[133] Wang, Z., *et. al*., *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1675-1681.
[51] Hind, A. R., Bhargava, S. K., Grocott, S. C., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 149 (1999) 359-374.
[107] Salakhutdinov, N. F., *et. al*., *Tetrahedron* 54 (1998) 15619-15642.
[69] Marczewski, M., Derewinski, M., Malinowski, S., *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983) 93-97.
[90] Peddy, R. V. C., Kalpana, G., Koshy, V., *Analyst* 116 (1991) 847-850.
[147] Zimova, M., Webb, S. L., *Goechim. Cosmochim. Acta* 71 (2007) 1553-1562.

Vários trabalhos descrevem a presença de metais como impurezas nas cerâmicas,[14,5356,58,96] porém há estudos mostrando que a presença de halogênios também pode alterar as características destes materiais.[21,85,123] Assim, é necessária a identificação e quantificação dos halogênios, utilizando métodos adequados para o preparo da amostra,[64,73] bem como o uso de técnicas analíticas capazes de determinar estes elementos.[9] Alguns métodos de preparo de amostras inorgânicas são descritos na literatura, tais como a fusão,[13] decomposição por via úmida, com ácidos concentrados,[64] extração alcalina[73] e piroidrólise.[13,64]

A fusão alcalina possibilita uma decomposição mais efetiva da cerâmica em relação a outros métodos de decomposição usando ácidos a altas pressões. Porém, pode apresentar riscos de contaminação.[65]

A decomposição ácida não é, normalmente, um método adequado para a posterior determinação de halogênios, uma vez que estes podem ser perdidos por volatilização, na forma de seus ácidos voláteis correspondentes.[35,102]

Já a extração alcalina, por sua vez, pode ser usada como método de preparo de amostra para cerâmicas para posterior determinação de halogênios. O preparo da amostra deve ser feito em recipientes fechados, submetidos à altas temperaturas e pressões para permitir uma extração quantitativa.[114]

---

[14] Broekaert, J. A. C., *et. al*., *J. Anal. At. Spectrom*. 9 (1994) 1063-1070.
[53] Homeier, E. H. J., *et al*., *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 829-834.
[56]Jakubowski, N., *et al., J. Anal. At. Spectrom.* 11(1996) 797-803.
[58] Kerness, N. D., Hossaint, T. Z., Mcguire, S. C., *Appl. Radiat. Isot.* 48 (1997) 5-9.
[96] Pollman, D., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994) 1251-1258.
[21] Clarke, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.* (1982) 21-23.
[85] Ohashi, M., Nakamura, Y. Iida, Y., *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5725-5729.
[123] Tanaka, I., *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 275-277.
[64] Krug, F. J., (Ed), Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.
[73] Mester, Z., Sturgeon, R. E., (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier: Amsterdam, 2003, 1286 p.
[9] Becker, J. S., Dietze, H. J., *Int. J. Mass Spectrom.* 228 (2003) 127-150.
[13] Bock, R., A handbook of decomposition methods in analytical chemistry, Wiley: New York, 1979, 444 p.
[65] Kumar, S. D., Venkatesh, K., Maiti, B., *Chromatographia* 59 (2004) 243-245.
[35] Fecher, P., Nagengaste, A., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 1021-1027.
[102] Reid, H. J., *et al.*, *Talanta* 75 (2008) 189-197.
[114] Singh, R. P., *et al*., *Anal. Chem.* 61 (1989) 1924 -1927.

A combustão iniciada por micro-ondas (MIC) é um método recentemente proposto para o preparo de materiais orgânicos.[38] Este método propõe a combustão da amostra em frascos de quartzo pressurizados com oxigênio e ignição através da irradiação por micro-ondas. Após a combustão da amostra, os vapores gerados são retidos em uma solução absorvedora, para posterior determinação dos analitos por diferentes técnicas. Alguns trabalhos descrevem a utilização da MIC para a determinação de halogênios em amostras orgânicas,[39,92,93] porém não há relatos do uso deste método para materiais cerâmicos.

A piroidrólise é um método de preparo de amostra bastante utilizado para materiais inorgânicos para a posterior determinação de halogênios. Este método consiste na volatilização de elementos a altas temperaturas (~ 1000 °C) na presença de vapor d´água. Durante o preparo da amostra, alguns elementos como, por exemplo, os halogênios, são convertidos em seus ácidos voláteis correspondentes. Estes podem ser quantitativamente volatilizados e, na presença de vapor d´água, são hidrolisados e carreados por um gás para um condensador, onde a solução contendo os analitos é coletada. O sistema é de fácil montagem, manuseio e a piroidrólise é de baixo custo, quando comparada com outros métodos de preparo de materiais inorgânicos.[118] No entanto, existem relativamente, poucos relatos na literatura com respeito à utilização deste método para o preparo de materiais cerâmicos para posterior determinação de halogênios.[137,146]

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver diferentes métodos de preparo de amostra de alumina para posterior determinação de halogênios. Para isto, foram adaptados procedimentos que envolvem: fusão, extração dos halogênios em água com e sem aquecimento por micro-ondas,

---

[38] Flores, E. M. M., *et al.*, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.
[39] Flores, E. M. M., *et al.*, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.
[92] Pereira, J. S. F., *et al.*, *J. Chromatogr. A* 1213 (2008) 249-252.
[93] Pereira, J. S. F., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.
[118] Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989, 325 p.
[137] Watanabe, M., Narukama, A., *Bunseki Kagaku* 49 (2000) 583-586.
[146] Zamechek, W., In: Robison, H. *Verified syntheses of zeolitic materials*, Elsevier: Batom Rouge, USA, 2001, 272 p.

extração alcalina, MIC e piroidrólise. A determinação da concentração de Br, Cl e I foi feita por cromatografia de íons (IC) e os resultados foram comparados com os obtidos empregando-se espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A determinação de F foi feita por IC, por potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo (ISE) para fluoreto e, também, por espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite (GF MAS). Além disso, os resultados obtidos para Cl foram comparados com aqueles obtidos por análise de ativação neutrônica (NAA).

## 2.1. Cerâmicas avançadas

Cerâmica avançadas são definidas como materiais inorgânicos, geralmente não-metálicos, que são preparados a partir de materiais em pó sob a aplicação de calor.[32,43,80] Novos materiais ou novas combinações de materiais mudaram as características das cerâmicas tradicionais. O desenvolvimento destas cerâmicas foi no século XX, quando já havia o conhecimento das características dos metais, e se buscavam novos materiais. Assim, foi possível desenvolver novos materiais incluindo as cerâmicas, sendo que estas eram mais frágeis, e tendo uma maior complexidade na estrutura química, em relação às ligas metálicas, requerendo tecnologias mais avançadas de produção. Porém, após estudos, suas propriedades puderam ser alteradas e/ou melhoradas de acordo com a utilização desejada fazendo-se combinações com outros materiais, como alguns metais e polímeros.[80]

Muitos estudos já foram feitos sobre as características químicas das cerâmicas, relacionando com cristalografia e engenharia de materiais[43,115] e vários aperfeiçoamentos foram feitos na melhoria da resistência a fraturas, ductibilidade e resistência a impactos.[80,115]

As cerâmicas avançadas são utilizadas para a fabricação de materiais refinados. Essas cerâmicas, quando usadas em materiais de engenharia, possuem propriedades que podem ser superiores às ligas metálicas.[80]

---

[32] Ertl, G., *et al.*, *The handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 3966 p.
[43] Garvie, R. C., Hannink, R. H. J., Pascoe, R. T., *Nature* 258 (1975) 703-704.
[80] Moulson, A. J., Herbert, J. M., *Electroceramics,* 2nd edition, Wiley, Chichester, Inglaterra, 2003, 557 p.
[115] Sômiya, S., *et al.*, *Handbook of advanced ceramics, vol ll: processing and their applications*, Elsevier Inc., London, UK, 2003, 495 p.
[80] Moulson, A. J., Herbert, J. M., *Electroceramics,* 2nd edition, Wiley, Chichester, Inglaterra, 2003, 557 p.
[115] Sômiya, S., et al., Handbook of advanced ceramics, vol ll: processing and their applications, Elsevier Inc., London, UK, 2003, 495 p.

As cerâmicas avançadas podem ser classificadas em três categorias de materiais:[80]

- Óxidos: alumina, zircônia
- Não-óxidos: carbetos, boretos, nitretos, silicatos
- Compósitos: combinações de óxidos e não-óxidos.

As cerâmicas avançadas do tipo óxidos apresentam resistência à oxidação, são quimicamente inertes, não são boas condutoras de eletricidade, em geral apresentam baixa condutividade térmica e são, geralmente, de baixo custo (como, por exemplo, a alumina). As cerâmicas avançadas do tipo não-óxidos possuem baixa resistência à oxidação, alta dureza, são quimicamente inertes, alta condutividade térmica e são condutoras de eletricidade. No caso das cerâmicas avançadas do tipo compósito, dependendo do tipo, podem apresentar baixa ou alta resistência à oxidação e variável condutividade térmica e elétrica.[80]

O processo de produção das cerâmicas avançadas é relativamente mais complexo que das cerâmicas comuns. Os métodos aplicados para a produção devem ser rigorosamente monitorados para assegurar as propriedades desejadas do produto final.[59] Quanto maior o cuidado nos sistemas de manufatura, menores serão as possibilidades de haver impurezas que possam causar efeitos indesejáveis nas propriedades química e física das cerâmicas.[17,59,80]

Vários tratamentos térmicos são feitos para controlar a estrutura dos cristais das cerâmicas, além de processos de prensagem, extrusão, entre outros. Os cristais das cerâmicas podem ser cominuídos a um tamanho bem reduzido para atender o propósito da cerâmica, obtendo-se a “matéria-prima” do material. Para isto, podem, ainda, ser usados processos de alta e baixa pressão para a definição dos cristais das cerâmicas. A matéria-prima é colocada em máquinas especiais para ser aquecida a altas temperaturas em pressão ambiente ou a atmosfera reduzida para a produção de um produto mais denso.[17]

---

[59] Kolar, D., *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1425-1448.
[17] Buchanan, R. C. (Ed.), *Ceramic materials for electronics, revised and expanded*, 3rd edition, New York, USA, 2004, 664 p.
[17] Buchanan, R. C. (Ed.), *Ceramic materials for electronics, revised and expanded*, 3rd edition, New York, USA, 2004, 664 p.

Ademais, a queima é um dos processos em que os materiais cerâmicos são submetidos à temperaturas superiores a 1500 °C. Algumas cerâmicas requerem o uso de gases especiais como nitrogênio ou fornos sob vácuo controlado. Outros materiais cerâmicos requerem altas pressões para atingir a densificação, necessitando de um controle da pureza dos gases utilizados. Assim, é necessário um cuidado especial na fabricação das cerâmicas avançadas, para que no final da produção seja obtido um produto com as características desejadas e com uma baixa concentração de impurezas.[17,59,80]

## 2.2. Alumina

A alumina é um dos materiais cerâmicos mais usados em diferentes áreas, devido a suas características como resistência a altas temperaturas, resistência mecânica, resistência à corrosão, dureza, entre outras.[32] A produção da alumina é feita através do processo Bayer (nome dado devido ao químico austríaco Karl Josef Bayer que descobriu o processo em 1888). O sistema Bayer permite, por meio do refino da bauxita, que se obtenha o hidróxido de alumínio e/ou aluminato de sódio. As principais fases da produção de alumina, desde a entrada do minério até a saída do produto final são moagem, digestão, filtração/evaporação, precipitação e calcinação.[117]

As operações que envolvem a produção de alumina tem certa complexidade, mas podem ser resumidas em um circuito básico simples, conforme o fluxograma da Figura 1.

---

[59] Kolar, D., *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1425-1448.
[80] Moulson, A. J., Herbert, J. M., *Electroceramics,* 2nd edition, Wiley, Chichester, Inglaterra, 2003, 557 p.
[32] Ertl, G., *et al.*, *The handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 3966 p.
[117] Suh, T. S., *et al.*, *Advanced Power Technol.* 6 (1995) 111-123.

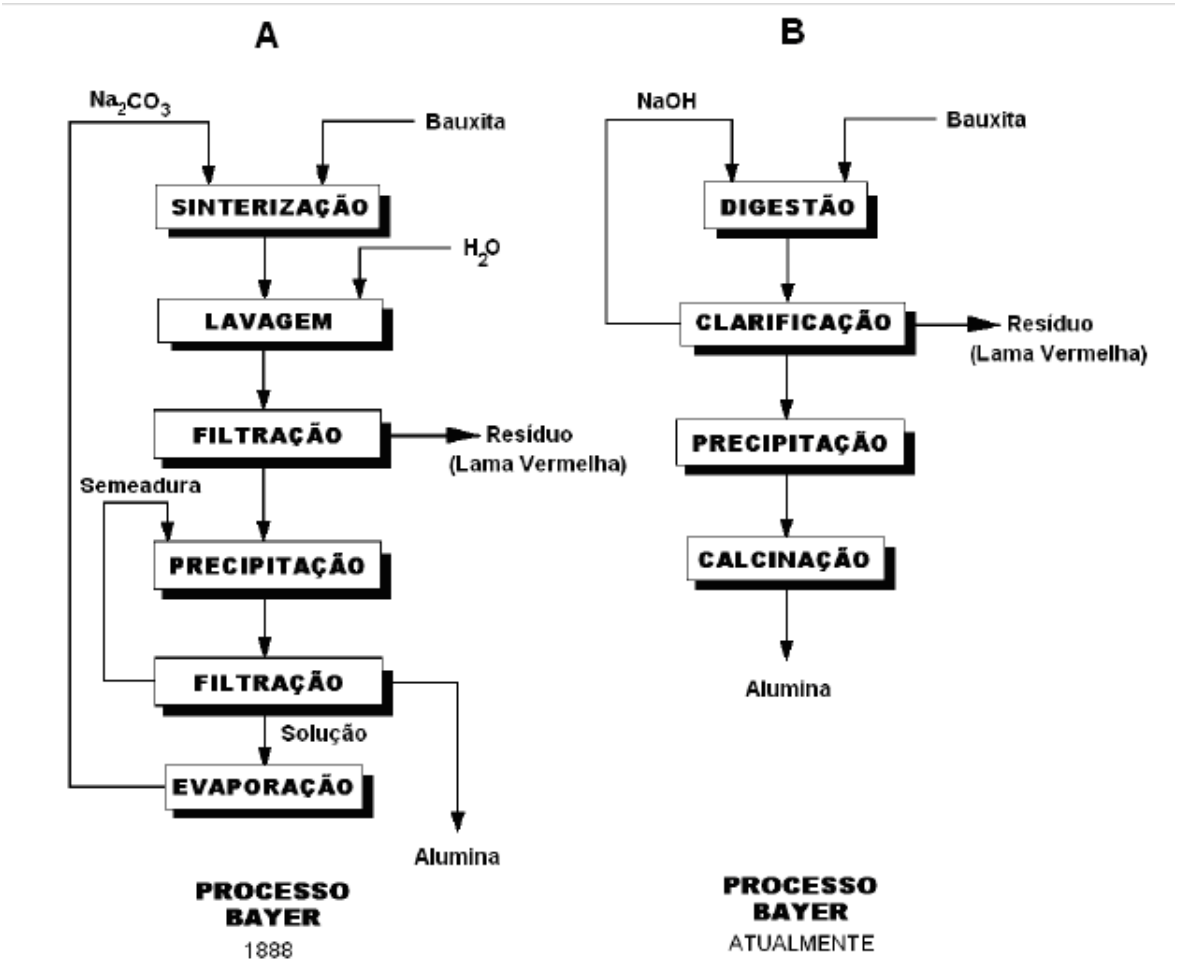


**Figura 1.** Processos de obtenção da alumina. Adaptado de Habashi[46] e Silva Filho, Alves e Da Motta.[113]

A Figura 1A mostra o fluxograma do processo Bayer, desenvolvido em 1888, para a fabricação da alumina e a Figura 1B mostra o fluxograma do processo Bayer modificado. Como pode ser visto na Figura 1B, o processo de fabricação da alumina inicia-se com a extração da bauxita e a primeira etapa é a digestão, que envolve a moagem da bauxita, seguida pela digestão propriamente dita com uma solução de NaOH sob aquecimento e pressão. As condições variam de acordo com as propriedades da bauxita, em sistemas com temperaturas entre

[46] Habashi, F., *Hydrometallurgy* 79 (2005) 15-22.
[113] Silva Filho, E. B., Alves, M. C. M., Da Motta, M., *Matéria (Rio J.)* 12 (2007) 322-338.

200 e 240 ºC e 30 atm. Nessas condições, a maioria das espécies contendo Al é dissolvida formando um licor verde, segundo as seguintes reações:

$$Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaAl(OH)_{4(aq)} \qquad \text{(reação 1)}$$

Em seguida, após a clarificação, ocorre a etapa de precipitação, quando há o esfriamento do licor verde. Então, é feita a adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação em uma operação inversa à digestão (reação 2).

$$NaAl(OH)_{4(aq)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \qquad \text{(reação 2)}$$

A alumina cristalizada é encaminhada para a calcinação e o licor residual contendo NaOH e alguma alumina residual é recirculada para a etapa de digestão.

A etapa de calcinação é o processo final para a obtenção da alumina, onde ocorre a lavagem para remover qualquer resíduo de licor e posterior secagem. Em seguida, a alumina é calcinada a 1000 ºC para desidratar os cristais, formando cristais puros de alumina, de aspecto arenoso e branco (reação 3).[1]

$$2Al(OH)_{3(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(g)} \qquad \text{(reação 3)}$$

Além desse processo da obtenção da alumina, procedimentos adicionais podem ser feitos para a melhor purificação da alumina no final da etapa.[113,117]

---

[1] ABAL, Associação Brasileira de Alumínio.
[113] Silva Filho, E. B., Alves, M. C. M., Da Motta, M., *Matéria (Rio J.)* 12 (2007) 322-338.
[117] Suh, T. S., *et al.*, *Advanced Power Technol.* 6 (1995) 111-123.

## 2.3. Impurezas em alumina

Para a produção de alumina, bem como todas as cerâmicas avançadas, requer-se um controle da concentração de Al e O, bem como de outros elementos que possam comprometer as características desejadas do produto final. A presença de impurezas como Ca, Mg, Si e Ti na alumina podem, por exemplo, diminuir as propriedades dielétricas.[17,80]

Como a alumina também é usada como catalisador, um dos maiores problemas da catálise heterogênea é a perda da atividade do catalisador com o decorrer do tempo. Segundo Forzatti e Lietti,[40] a desativação é inevitável, mas pode ser reduzida. A perda da atividade catalítica pode ser devida a forte adsortividade química nos sítios ativos, com impurezas introduzidas através do processo industrial. Os contaminantes podem atuar bloqueando os sítios ativos do catalisador e, assim, a natureza química e o desempenho do catalisador são alterados.[8]

Contaminantes como As, Cd, Cu, Hg e Pb podem reagir com o catalisador, ocorrendo uma inativação dos sítios ativos.[40] Dessa forma, vários trabalhos tem descrito a determinação de impurezas em alumina.[14,56,58,96]

Broekaert *et al.*[14] descreveram um procedimento de decomposição de materiais à base de $Al_2O_3$ ou à base de SiC com ácidos para posteriormente empregar hexametileno-ditiocarbamato (HMDC) para a pré-concentração de Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni e V para a determinação por ICP-MS. Os autores verificaram que com a pré-concentração dos analitos foram obtidos limites de detecção (LODs) em torno de 0,002 a 2 μg $g^{-1}$ e 0,002 a 10 μg $g^{-1}$, para os elementos determinados no $Al_2O_3$ e SiC, respectivamente.

---

[17] Buchanan, R. C. (Ed.), *Ceramic materials for electronics, revised and expanded*, 3rd edition, New York, USA, 2004, 664 p.
[80] Moulson, A. J., Herbert, J. M., *Electroceramics,* 2nd edition, Wiley, Chichester, Inglaterra, 2003, 557 p.
[40] Forzatti, P., Lietti, L., *Catal. Today* 52 (1999) 165-181.
[8] Bartholomew, C. H., *Appl. Catal. A* 212 (2001) 17-60.
[14] Broekaert, J. A. C., *et. al*., *J. Anal. At. Spectrom*. 9 (1994) 1063-1070.
[56] Jakubowski, N., *et al., J. Anal. At. Spectrom.* 11(1996) 797-803.
[58] Kerness, N. D., Hossaint, T. Z., Mcguire, S. C., *Appl. Radiat. Isot.* 48 (1997) 5-9.
[96] Pollman, D., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994) 1251-1258.
[14] Broekaert, J. A. C., *et. al*., *J. Anal. At. Spectrom*. 9 (1994) 1063-1070.

Pollman *et al.*[96] desenvolveram um trabalho semelhante ao de Broekaert *et al.*[14] para a determinação de Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, V e Zn em amostras à base de $Al_2O_3$ por ICP-MS. Para isso, foi feita uma pré-concentração dos elementos, complexando-os com HMDC e posteriormente foi usada a cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC) em linha com ICP-MS, para a quantificação dos analitos. Para a maioria dos elementos determinados houve uma recuperação em torno de 95%. Com este procedimento houve uma considerável melhora do LOD, sendo os valores encontrados na faixa de 0,02 a 0,16 µg $g^{-1}$.

Em um outro trabalho, Kerness *et al.*[58] determinaram Ba, Ca, Ce, Cu, Dy, Fe, Hf, K, La, Sc, Se, Sn, Te, Th, U, Y, Yb, Zn e Zr em amostras de $Al_2O_3$ e de AlN por NAA. Os autores verificaram que havia contaminação de até 3,8% de Y na amostra de AlN e, a partir disto, algumas características como a resistência foram modificadas.

Jakubowski *et al.*[56] compararam os resultados das determinações de B, Ba, Ce, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Ni, Ti, V, Zn e Zr em amostras de alumina usando dois equipamentos de ICP-MS: um equipamento de ICP-MS com quadrupolo e um equipamento de ICP-MS com duplo foco. Neste trabalho, as amostras foram previamente decompostas com HCl em frascos de politetrafluoroetileno (PTFE), sob aquecimento a 240 °C por 6 horas. Primeiramente, um equipamento de ICP-MS com quadrupolo foi usado para a determinação os analitos e em outro teste, foi feita uma pré-concentração dos elementos, complexando-os com HMDC e posteriormente usando HPLC em linha para a determinação dos analitos usando o mesmo equipamento. As amostras decompostas foram submetidas à análise em um outro equipamento de ICP-MS com duplo foco. Os analitos foram determinados neste equipamento, operando a baixa resolução (R = 300) e em outro teste, os analitos foram determinados neste mesmo equipamento, operando a moderada resolução (R = 3000). De acordo com os resultados, os autores concluíram que foi possível a determinação da maioria dos analitos empregando

---

[96] Pollman, D., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994) 1251-1258.
[58] Kerness, N. D., Hossaint, T. Z., Mcguire, S. C., *Appl. Radiat. Isot.* 48 (1997) 5-9.
[56] Bowski, N., *et al., J. Anal. At. Spectrom.* 11(1996) 797-803.

os dois equipamentos. Porém, a determinação de Cr, Fe, Ga, Mn e V, devido às interferências, somente foi possível com o equipamento de ICP-MS com duplo foco operando em uma moderada resolução, sendo que para estes elementos o LOD foi de 50 ng $g^{-1}$.

Além das impurezas metálicas, elementos como Cl e F podem comprometer as características físicas das cerâmicas[21,85,123] e, em particular, a alumina e seus compósitos.[69,147] Porém, poucos trabalhos são descritos na literatura sobre a determinação destes elementos em alumina.[21,85,123]

Clark[21] avaliou os efeitos do Cl na densificação de $Si_3N_4$. Segundo o autor, o Cl é um potencial contaminante do $Si_3N_4$, devido a sua participação na formação da cerâmica, como $SiCl_4$. Mesmo em concentração relativamente baixa, o Cl pode causar mudanças nas propriedades do $Si_3N_4$, o que pode ser prejudicial, dependendo da utilização desta cerâmica na indústria. Neste trabalho, duas amostras de $Si_3N_4$ foram testadas, sendo que uma delas foi dopada com $H_2PtCl_6.6H_2O$ após a sua calcinação. A presença de Cl foi confirmada por análise por fluorescência de raios-X (XRF). As amostras ficaram armazenadas por um determinado tempo após passarem por um processo de prensagem. Foi verificado que, nas amostras que foram dopadas com Cl, ocorreram rachaduras na cerâmica e, dessa forma, foi confirmada a mudança nas propriedades físicas.

Ohashi *et al.*[85] descreveram a influência do F em amostras de $Si_3N_4$ e de $SiN_2O$, ocorrendo a diminuição da resistência à altas temperaturas. Ainda, um outro estudo foi feito usando cerâmicas dopadas com halogênios para obter um produto com características específicas. Porém, esses trabalhos são relativamente recentes, sendo necessários mais estudos conclusivos.[86]

---

[21] Clarke, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.* (1982) 21-23.
[85] Ohashi, M., Nakamura, Y. Iida, Y., *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5725-5729.
[123] Tanaka, I., *et al*., *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 275-277.
[69] Marczewski, M., Derewinski, M., Malinowski, S., *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983) 93-97.
[147] Zimova, M., Webb, S. L., *Goechim. Cosmochim. Acta* 71 (2007) 1553-1562.
[85] Ohashi, M., Nakamura, Y. Iida, Y., *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5725-5729.
[86] Painter, G., et al., *Phys. Rev. B* 65 (2002) 064113-1 -064113-11.

V'yunov *et al.*[129] verificaram mudanças nas propriedades físicas de cerâmicas do tipo $BaTiO_3$, quando F era detectado como impureza. As técnicas usadas para a detecção de F foram termogravimetria e XRF.

Zimova e Webb[137] fizeram testes de adição de Cl e F em aluminossilicatos e analisaram as propriedades físicas. Os halogênios foram adicionados na forma de $FeF_3$ e de $FeCl_3$ e a mistura foi submetida a um processo de fusão. Após, foram feitos testes de viscosidade com a técnica de micropenetração. Análises por XRF também foram feitas para a confirmação da presença de Cl e F na mistura. Foi verificado que com a presença de F na mistura, ocorreu um decréscimo da viscosidade dos materiais. Já a combinação de Cl e F promoveu um leve aumento da viscosidade da alumina. Os autores evidenciaram mudanças nas propriedades físicas do material das amostras, sugerindo mais estudos para entender o mecanismo de substituição de Cl e F.

Marczewski *et al.*[69] verificaram que pode ocorrer a substituição de O por Cl na estrutura da alumina quando é feito um processo de cloração. Dessa forma, aumentam os grupos eletronegativos, resultando em um decréscimo na basicidade da alumina, prejudicando seu uso como catalisador.

De acordo com os trabalhos descritos anteriormente,[21,69,85,123] os estudos dos efeitos de halogênios em cerâmicas são recentes. Por isso, são necessários estudos para a determinação desses elementos presentes como impurezas, aplicando ou desenvolvendo métodos de preparo de amostra, e de determinação, adequados para quantificar os elementos desejados.

---

[129] V'yunov, O. I., *et al., Inorg. Mater*. 43 (2007) 1330-1335.
[69] Marczewski, M., Derewinski, M., Malinowski, S., *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983) 93-97.
[21] Clarke, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.* (1982) 21-23.
[123] Tanaka, I., *et al*., *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 275-277.

## 2.4. Métodos de preparo de amostras inorgânicas

A maioria das técnicas analíticas utilizadas para determinação de elementos em amostras inorgânicas requer que a amostra esteja na forma de solução aquosa. Além disso, as curvas de calibração podem ser feitas através de soluções-padrão de fácil preparação.[13,64,73] Porém, em geral, os materiais inorgânicos, especialmente as cerâmicas, são pouco solúveis em água ou em outros solventes e somente podem ser decompostas sob condições drásticas, em sistemas operando em altas pressões e temperaturas.[64] Ainda, deve-se ter cuidado para que não ocorra contaminação nas etapas de preparo das amostras. Ademais, alguns elementos traço podem estar distribuídos de uma forma não homogênea na amostra sólida. Contaminações podem ocorrer nas etapas de preparo da amostra, em frascos ou nos reagentes utilizados. Dessa forma, frascos limpos feitos de materiais inertes como quartzo ou PTFE, e pequenos volumes de reagentes de alta pureza podem minimizar os problemas de contaminação. Para minimizar problemas de heterogeneidade e efeitos de matriz, pode-se aumentar a massa de amostra e/ou separar os analitos da matriz, respectivamente. Procedimentos como extração, volatilização, precipitação, eletrólise e hidrólise podem ser aplicados para o preparo de amostra de cerâmicas avançadas.[9]

Desse modo, um método de preparo de amostra, adequado para materiais inorgânicos e orgânicos, deve ser capaz de decompor a amostra completamente, executado em um tempo razoavelmente curto, não deve haver perda dos analitos, nem contaminações do ambiente, apresentar o mínimo de periculosidade e insalubridade e deve ser compatível com a técnica de determinação.[3,64]

---

[13] Bock, R., A handbook of decomposition methods in analytical chemistry, Wiley: New York, 1979, 444 p.

[64] Krug, F. J., (Ed), Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.

[73] Mester, Z., Sturgeon, R. E., (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier: Amsterdam, 2003, 1286 p.

[9] Becker, J. S., Dietze, H. J., State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials, *Int. J. Mass Spectrom.* 228 (2003) 127-150.

[3] Anderson, R., *Sample pretreatment and separation,* Chichester, John Wiley, 1991, 632 p.

Segundo a literatura,[13,64] alguns métodos de preparo de amostra são usados em cerâmicas, tais como decomposição ácida, fusão alcalina, extração alcalina e piroidrólise.

### 2.4.1. Decomposição com ácidos

O preparo de amostras inorgânicas pode ser feito com o uso de ácidos minerais concentrados, usados para decompor materiais resistentes, incluindo os metais mais eletronegativos, ligas metálicas, solos, rochas, argilas, especialmente os aluminossilicatos e silicatos devem ser dissolvidos com ácidos minerais a quente.[13]

Diferentes ácidos podem ser usados para decompor as cerâmicas, sendo que o HCl é um dos mais usados para solubilizar metais e óxidos. O $HNO_3$ é um ácido bastante usado por ser forte e oxidante, porém para alguns elementos como Al, B, Cr, Hf, In, Nb, Ta, Ti, Th e Zr, tornam-se passivos quando reagem com este ácido, formando um óxido insolúvel. Outros ácidos podem ser usados, como o $H_2SO_4$ ou o HF para dissolver óxidos, hidróxidos e vários minérios. Além disso, pode-se fazer combinações de ácidos para aumentar a reatividade.[13] Porém, para a determinação de halogênios, mostra-se um método de preparo de amostra inconveniente, devido ao fato de que, em meio ácido, estes elementos podem formar compostos voláteis, resultando em perdas por volatilização.[102]

Para tornar a decomposição das amostras mais rápida, as amostras, contendo ácidos, podem ser aquecidas em sistemas baseados no aquecimento por radiação micro-ondas. Os sistemas analíticos modernos, desenvolvidos para digestões assistidas por micro-ondas, apresentam facilidades para medir a temperatura e pressão durante todo o processo de digestão. Assim, pode-se reduzir o volume de reagentes e a contaminação, pois geralmente esse método é feito em frascos fechados. Os dois mecanismos fundamentais, responsáveis pela

---

[64] Krug, F. J., (Ed), *Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.
[13] Bock, R., A handbook of decomposition methods in analytical chemistry, Wiley: New York, 1979, 444 p.
[102] Reid, H. J., *et al.*, *Talanta* 75 (2008) 189-197.

transferência de energia do campo eletromagnético das micro-ondas, são a rotação de dipolo e a condução iônica. A rotação de dipolo é a interação onde moléculas polares tentam se alinhar de acordo com a mudança rápida de campo eletromagnético das micro-ondas. Este movimento rotacional de alinhamento e retorno a "desordem" do sistema, resulta na transferência de energia com o consequente aquecimento das substâncias polares. Já a condução iônica, que ocorre de maneira similar, é a interação do campo eletromagnético oscilante com íons presentes no meio.[73] Alguns trabalhos têm sido publicados descrevendo a decomposição de alumina utilizando radiação micro-ondas com ácidos, porém, o tempo necessário para a decomposição completa, varia de 7 a 16 horas.[81,126]

### 2.4.2. Decomposição por fusão

A decomposição por fusão consiste na reação entre a amostra e o fundente, executada a altas temperaturas. Como resultado, as amostras são convertidas em formas sólidas diferentes, e os analitos podem ser, posteriormente, determinados por técnicas espectrométricas, como por exemplo, a XRF. Também, o produto da fusão, na fase sólida, pode ser facilmente dissolvido em ácidos ou bases, e os analitos podem ser posteriormente determinados através de técnicas que necessitam da introdução da amostra na forma líquida no equipamento, como a ICP OES, espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), entre outras. A escolha do fundente dependerá do tipo da amostra a ser decomposta e de sua basicidade, sendo que um fundente ácido é adequado para a digestão de amostras contendo altos teores de óxidos básicos e carbonatos, enquanto que amostras ácidas requerem fundentes básicos. A fusão é adequada para materiais que não são dissolvidos com ácidos minerais concentrados a quente, ou àqueles materiais que formam soluções ácidas instáveis, apresentando componentes com tendência para precipitar, como a sílica. A fusão pode ser aplicada para amostras do tipo aluminatos, silicatos,

---

[73] Mester, Z., Sturgeon, R. E., (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier: Amsterdam, 2003, 1286 p.
[81] Nakanea, K., *et al., Anal. Chim. Acta* 369 (1998) 79-85.
[126] Tatár, E., Varga, I., Záray, G., *Microchim. Acta* 111 (1993) 45-54.

minérios, óxidos de cromo, silício, ferro, óxidos mistos de tungstênio e de alumínio.[64]

Para a decomposição de alumina, pode-se fazer uma fusão usando $KHSO_3$ ou $K_2S_2O_8$, sendo que o $SO_3$ age como um ácido de Lewis a 500 °C. Além disso, pode ser utilizado $Na_2B_2O_7.10H_2O$ para este fim.[64]

Porém, para determinação de elementos traço em materiais de alta pureza, a fusão não se apresenta adequada, devido às impurezas dos fundentes que podem elevar o sinal do branco.[99]

### 2.4.3. Extração de halogênios em meio alcalino

Em alguns casos de preparo de amostra para materiais inorgânicos baseados em alumínio, o uso de hidróxido de sódio ou de potássio pode trazer algumas vantagens, como dissolução do alumínio, formando um aluminato solúvel.[13]

Um trabalho feito por Singh *et al.*[114] descreveu a utilização da extração em meio alcalino em catalisadores baseados em alumina para posterior determinação de Cl por IC. Para isto, massas de 0,2 g da amostra foram colocadas em frascos de PTFE, aos quais foram adicionados 4 mL de NaOH 1 mol $L^{-1}$. Após, os frascos contendo as misturas foram fechados e aquecidos à 150 °C por 30 min. Após, os frascos foram arrefecidos, abertos e as soluções foram transferidas para recipientes adequados e aferidas a 50 mL com água desionizada para posterior determinação de Cl por IC. Esse método foi comparado com extração em $H_2SO_4$ e determinação de Cl por titulação com $AgNO_3$. Os autores verificaram que, empregando frascos fechados para a extração em meio alcalino, foi possível uma recuperação quantitativa de Cl, sem apresentar problemas de contaminação nos brancos.

---

[64] Krug, F. J., (Ed), *Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.
[99] Prichard, E., MacKay, G. M., Points, J., (Eds), *Trace analysis: a structured approach to obtaining reliable results,* Cambrigde, 1996, 404 p.
[13] Bock, R., *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry,* Wiley: New York, 1979, 444 p.
[114] Singh, R. P., *et al.*, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1924-1927.

### 2.4.4. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

A combustão iniciada por micro-ondas é um método de preparo de amostra que foi desenvolvido, inicialmente, para a decomposição de amostras orgânicas.[7,38] Esse método utiliza um forno de micro-ondas convencionalmente empregado para a decomposição de amostras por via-úmida. A amostra em forma de comprimido é colocada num suporte de quartzo contendo um pequeno disco de papel e solução de $NH_4NO_3$, utilizado como iniciador de combustão. Este é introduzido dentro de um frasco de decomposição convencional contendo uma solução absorvedora com a finalidade de absorver os analitos de interesse. Os frascos são fechados e pressurizados com oxigênio. Após, são colocados dentro do forno de micro-ondas e é dado início ao processo de irradiação. Após alguns segundos de irradiação, a amostra entra em combustão e os produtos gerados são absorvidos na solução absorvedora adequada.

Inicialmente, esse sistema foi desenvolvido para a decomposição de materiais biológicos e determinação de metais, porém vários trabalhos já foram desenvolvidos para a determinação de halogênios em diferentes amostras orgânicas.[39,92,93] Segundo a literatura, ainda não há relatos do uso de MIC para amostras de cerâmicas.

### 2.4.5. Piroidrólise

Entre os anos de 1942-1945, durante o projeto Manhattan, foi desenvolvido um método que consistia na preparação de fluoreto de urânio e fluoreto de tório por hidrofluorinação de óxidos. Dessa forma, era necessário um método analítico rápido e exato para a determinação destes e outros haletos. Desse modo, um método de preparo de amostra chamado de piroidrólise foi usado.[136]

---

[7] Barin, J. S., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, 2003, 110 p.
[38] Flores, E. M. M., *et al.*, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.
[39] Flores, E. M. M., *et al.*, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.
[92] Pereira, J. S. F., *et al., J. Chromatogr. A* 1213 (2008) 249-252.
[93] Pereira, J. S. F., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.
[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.

A piroidrólise, proposta por Frémy,[41] mas que teve sua primeira aplicação na química analítica num trabalho desenvolvido por Hempel,[50] consiste na decomposição da amostra em um reator aquecido (~ 1000 °C) e na presença de vapor d'água misturado com oxigênio, ar ou algum gás inerte.[136]

Este método de preparo de amostra tem sido aplicado para a decomposição de amostras sólidas, geralmente de materiais inorgânicos. Durante a decomposição da amostra por piroidrólise, elementos como halogênios, boro e alguns complexos, presentes na amostra, são convertidos em seus ácidos voláteis correspondentes, os quais são quantitativamente volatilizados e carreados pelo vapor d'água para um condensador, onde a solução contendo os analitos é coletada e analisada. [118]

Vários trabalhos foram feitos com a piroidrólise, como a investigação da extração de F em fluoretos de zircônio[100] e estudos sobre as reações que ocorrem, bem como as constantes de equilíbrio de vários fluoretos de metais em diferentes temperaturas.[26] Mais tarde, foi feito um estudo sobre as constantes de equilíbrio da reação de fluoreto de $UF_4$ na faixa de 200 a 500 °C (reação 4)[27]:

$$UF_{4(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow UO_{2(s)} + 4HF_{(g)} \qquad \text{(reação 4)}$$

Dessa forma, a partir desses estudos, foi estabelecida que a reação da hidrólise a altas temperaturas, para a posterior determinação de halogênios, ocorre de acordo com a reação 5:

$$MX_{2(s)} + nH_2O_{(g)} \rightarrow MO_{n\,(s)} + 2nHX_{(g)} \qquad \text{(reação 5)}$$

---

[41] Frémy, A., *Ann. Chem. Phys.* 47 (1856) 5-50.
[50] Hempel, W., *Ber. Chem. Ges.* 23 (1890) 3388-3392.
[118] Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989, 325 p.
[100] Prideaux, E. B. R., Roper, E. C., In: Bock, R. *A Handbook of sample decomposition methods in analytical chemistry, Glasgow*, International Textbook, 1979, 444 p.
[26] Domange, L., *Ann. Chim*. 7 (1937) 225-297.
[27] Domange, L., Worlhuter, M., *Compt. Rend.* 228 (1949) 1591-2.

Onde, M é um elemento metálico e X um halogênio.

Para o boro, é proposto que a reação ocorra através da formação de ácido bórico[70] e para o enxofre, é proposto que a reação ocorra na formação de anidrido sulfuroso ($SO_2$) e anidrido sulfúrico ($SO_3$).[48]

Outros estudos[135,136] foram feitos sobre o mecanismo de liberação do F, usando um sistema para a piroidrólise, mostrado na Figura 2, que consistia em um tubo de platina (Figura 2, B), no qual era inserido um suporte de platina (Figura 2, D) contendo a amostra. O vapor d'água, após passagem pelo tubo aquecido pelo forno (Figura 2, C), a 1000 °C, era condensado e o HF contido na solução era quantificado por volumetria de neutralização com solução de NaOH. O tempo de piroidrólise era em torno de 10 a 20 min.

[70] Mckinley, G. J., Wendt, H. F., *Anal. Chem.* 37 (1965) 947-950.
[48] Hall, G. E. M., Vaive, J. A., *Geostandard Newslett.*13 (1989) 1-4.
[135] Warf, J. C., Analytical Chemistry of Manhattan Project, National Nuclear Energy Series, First Ed., Division Vlll, v. 1, New York, McGraw-Hill, 1950, 729 p.
[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.

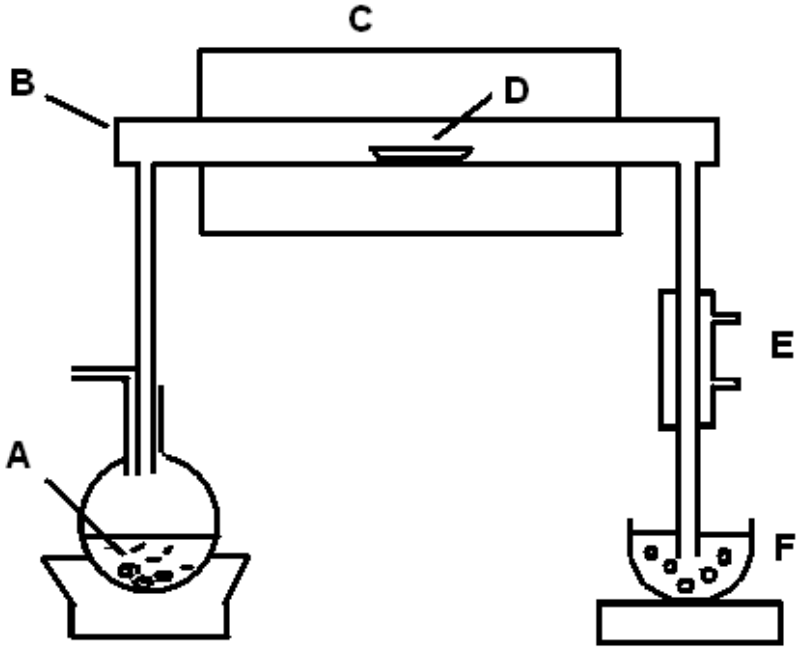


**Figura 2.** Sistema para a piroidrólise proposto por Warf, Cline e Tevebaugh[136] A) frasco contendo água destilada, B) tubo de platina, C) forno (1000 °C), D) suporte de platina, E) condensador, F) frasco coletor de condensado.

Após esses estudos, alguns trabalhos foram feitos com o intuito de melhorar o método de piroidrólise, como o uso de aceleradores[82,97,104]alguns gases carreadores[10,55,98] e algumas modificações em seu sistema.[11,22,64,98,119,120]

---

[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.
[82] Nardozzi, M. J., Lewis, L. L., *Anal. Chem.* 33 (1961) 1261-1264.
[97] Ponikvar, M., Liebman, J. F., *Struct. Chem.* 17 (2006) 75-78.
[104] Rice, T. D., *Talanta* 35 (1988) 173-178.
[10] Berns, E. G., Van der Zwaan, P. W., *Anal.Chim. Acta* 59 (1972) 293-297.
[55] Iwasaki, M., Ishikawa, N., *J. Nucl. Sci. Technol.* 20 (1983) 400-404.
[98] Powell, R. H., Menis, O., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.
[11] Bettinelli, M., *Analyst* 108 (1983) 404-407.
[22] Clements, R. L., Sergeant, G. A., Webb, P. J., *Analyst* 96 (1971) 51-54.
[64] Krug, F. J., (Ed), *Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.
[98] Powell, R. H., Menis, O., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.
[119] Surak, J. G., *et al*., *Anal. Chem.* 32 (1960) 117-119.
[120] Susano, C. D., White, J. C., Lee, J. E., *Anal. Chem.* 27 (1955) 453-454.

### 2.4.5.1. Uso de aceleradores

Aceleradores são substâncias adicionadas junto à amostra na piroidrólise com o intuito de facilitar a liberação de halogênios, quando submetida ao aquecimento e em contato com o vapor d´água. Inicialmente, óxidos de urânio foram usados como aceleradores na determinação de F, sendo que os autores[136] propuseram seguinte reação:

$$6NaF_{(s)} + 2U_3O_{8(s)} + 3H_2O_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 6HF_{(g)} + 3Na_2U_2O_{7(s)} \qquad \text{(reação 6)}$$

Outros óxidos também se mostraram eficientes como aceleradores da reação de piroidrólise, como por exemplo, os óxidos de W, Al, Cr, V e Zn,[136] ou seja, somente oxi-ácidos atuavam como aceleradores.[82] Além disso, foram avaliadas combinações de oxi-ácidos em amostras geológicas.[104]

Ponikvar e Liebman[97] também avaliaram a termodinâmica das reações da piroidrólise na presença de aceleradores. Os autores sugeriram que a reação de liberação do F na presença de $WO_3$ era de acordo com a reação abaixo:

$$CaF_{2(s)} + WO_{3(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CaWO_{4(s)} + 2\ HF_{(g)} \qquad \text{(reação 7)}$$

A piroidrólise foi usada, inicialmente, para a extração de F da matriz da amostra. Porém, trabalhos posteriores mostraram que também era possível a extração de outros halogênios como Br, I, Cl, além de B,[118] com e sem o uso de aceleradores.[6]

Caldwell[18] usou o mesmo sistema de Warf, Cline e Tevebaugh[136] para a extração de Cl em vidro à temperatura de 1050 °C, com o auxílio do $U_3O_8$ usado como acelerador. A determinação de Cl foi feita por titulação com nitrato de

---

[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.
[82] Nardozzi, M. J., Lewis, L. L., *Anal. Chem.* 33 (1961) 1261-1264.
[104] Rice, T. D., *Talanta* 35 (1988) 173-178.
[97] Ponikvar, M., Liebman, J. F., *Struct. Chem.* 17 (2006) 75-78.
[118] Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989, 325 p.
[6] Banks, C. V., Burke, K. E., O'Laughlin, J. W., *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 239-243.
[18] Caldwell, V. E., *Anal. Chem.* 38 (1966) 1249-1250.
[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.

mercúrio. Para avaliar a exatidão dos resultados, foram feitos testes de adição do analito na amostra bem como o uso de materiais de referência certificados (CRMs). Segundo os autores, a recuperação de Cl foi aproximadamente 100% nos testes de adição de Cl e houve concordância dos resultados de Cl em alguns CRMs.

Farzaneh e Troll[34] usaram a piroidrólise para a liberação de Br, Cl e I em CRMs de silicatos e não silicatos. Foi utilizada sílica fundida como um acelerador na proporção de 1:1. Os autores justificaram que a adição de sílica foi necessária para que ocorresse a formação de $SiCl_4$ também nos minerais sem sílica, a fim de que esta pudesse ser hidrolisada a HCl. O condensado foi coletado em uma solução de NaOH. O tempo de reação foi de 10 min, a uma temperatura de 1200 °C.

Newman[83] usou piroidrólise para analisar aluminossilicatos, para a posterior determinação de F por titulação com $Th(NO_3)_4.6H_2O$. Foram testados diferentes aceleradores. No sistema usando pelo autor, foram colocados três bicos de Bunsen na parte inferior do tubo, com a finalidade de ter um aquecimento mais homogêneo da amostra dentro do tubo durante o processo. A reação da amostra com os aceleradores, sob aquecimento e com a passagem de vapor d'água no tubo ocorreu em torno de 30 min. Em seguida, a solução contendo o analito, após passar pelo condensador, foi coletada em recipiente adequado para posterior determinação de F. A recuperação de F foi avaliada através da adição de NaF em solução nas amostras, havendo uma recuperação de 96% do analito. Ainda, foram avaliados CRMs de rochas, para avaliar a exatidão dos resultados, obtendo a concordância de mais 95% dos valores de F. Com esse trabalho, o autor concluiu que para ter a liberação quantitativa de F, para algumas amostras contendo silicatos, é necessário o uso de aceleradores. Além disso, é necessário avaliar a quantidade adequada de massa de aceleradores e amostra, considerando que a temperatura do tubo e o tempo de

---

[34] Farzaneh, A., Troll, G., *Fresenius J. Anal. Chem.* 192 (1978) 193-295.
[83] Newman, A. C. D., *Analyst* 93 (1968) 827-831.

reação também são parâmetros que devem ser analisados para a liberação do halogênio.

Gahler e Porter[42] aplicaram a piroidrólise para a determinação de Cl em amostras de liga de Ti. Foi possível a introdução de até 5 g de amostra no tubo, sendo que o tubo contendo o suporte com a amostra, sem aceleradores, foi aquecido a 1000 °C durante 45 min. Os autores verificaram que 93% do Cl era liberado nos 30 min iniciais de aquecimento e 7% durante os próximos 15 min. Dessa forma, foi verificado que nem sempre o uso de aceleradores é necessário, pois depende do tipo de amostra.

### 2.4.5.2. Uso de diferentes gases carreadores

Além de modificações na aparelhagem da piroidrólise, alguns trabalhos descrevem o uso de outros gases carreadores ao invés de ar.[98]

Powell e Menis[98] utilizaram a piroidrólise para a determinação de F em materiais inorgânicos, usando oxigênio como gás carreador, um tubo de sílica fundida como reator, com a presença e ausência de vapor d´água, além de diferentes aceleradores. A solução absorvedora foi uma solução diluída de NaOH e o tempo de reação foi de 20 min. Os autores concluíram que foi necessário a presença da água para ocorrer a recuperação quantitativa de F, podendo usar aceleradores, dependendo da temperatura em que ocorre a reação. Com o uso do acelerador $WO_3$ foi necessário a temperatura de 825 °C, enquanto que para o uso de $U_3O_8$ foi necessária uma temperatura de 1000 °C.

Berns e Van der Zwann[10] propuseram um sistema para a piroidrólise, para a determinação de F em diferentes amostras de fluoretos e que consistia na passagem de um fluxo de nitrogênio pelo reator de platina aquecido, contendo uma plataforma de platina onde a amostra, de fluoreto de cálcio, por exemplo, era misturada com o acelerador. De acordo com os autores, o F é convertido a ácido fluorídrico e liberado da amostra, segundo as reações 8 e 9.

---

[42] Gahler, A. R., Porter, G., *Anal. Chem.* 29 (1957) 296 - 298.
[98] Powell, R. H., Menis, O., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.
[10] Berns, E. G., Van der Zwaan, P. W., *Anal.Chim. Acta* 59 (1972) 293-297.

$$CaF_{2(s)} + WO_{3(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CaWO_{4(s)} + 2HF_{(g)} \quad \text{(reação 8)}$$

$$CaF_{2(s)} + Na_2W_2O_{7(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CaWO_{4(s)} + Na_2WO_{4(s)} + 2HF_{(g)} \quad \text{(reação 9)}$$

Os autores[9] verificaram que aquecimento a 800 °C foi suficiente para a liberação de F, sem a necessidade de usar um acelerador. Ainda, os autores concluíram que na piroidrólise, não houve reação entre o gás carreador e a amostra. Assim, o gás carreador serviu somente para auxiliar o transporte do analito até o condensador.

Iwasaki e Ishikawa[55] avaliaram a liberação de F por piroidrólise, de $UF_4$ e de $UO_2F_2$, usando oxigênio como gás carreado do sistema. Foi verificado que, o oxigênio influenciava na decomposição da amostra, pois a piroidrólise de $UO_2F_2$ acontecia em temperaturas mais elevadas, cerca de 500 °C, em relação ao $UF_4$, que era decomposto entre 350 a 400 °C.

### 2.4.5.3. Modificações no sistema de piroidrólise

Várias modificações foram feitas no sistema de piroidrólise, sendo que os trabalhos iniciais foram feitos usando um tubo reator de quartzo e plataforma de platina.[83,136] Com o desenvolvimento de trabalhos posteriores, outros materiais também foram usados, como níquel,[119,120] quartzo[11,98] e cerâmicas.[118] Dessa forma, as plataformas ou suportes usados para a introdução da amostra no reator também foram feitos com materiais similares. No entanto, Powell e Menis,[98] usaram um reator de níquel para a liberação de F por piroidrólise e observaram que este era retido na superfície do reator. Assim, é necessária a avaliação dos materiais que podem ser usados na piroidrólise para que não hajam reações entre analito e o reator.

---

[55] Iwasaki, M., Ishikawa, N., *J. Nucl. Sci. Technol.* 20 (1983) 400-404.
[83] Newman, A. C. D., *Analyst* 93 (1968) 827-831.
[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.
[119] Surak, J. G., *et al.*, *Anal. Chem.* 32 (1960) 117-119.
[120] Susano, C. D., White, J. C., Lee, J. E., *Anal. Chem.* 27 (1955) 453-454.
[11] Bettinelli, M., *Analyst* 108 (1983) 404-407.
[98] Powell, R. H., Menis, O., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.
[118] Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989, 325 p.

Como a temperatura de piroidrólise é relativamente alta, é conveniente que o vapor d'água contendo os analitos seja condensado logo após a saída do reator, o que geralmente é feito com o auxílio de condensadores refrigerados com água. Porém, dependendo da característica do elemento a ser posteriormente determinado, podem ocorrer perdas do analito por volatilização, quando o vapor d'água é somente condensado. Entre os halogênios, o Br, o Cl, e o I são os mais facilmente perdidos, devido às características do próprio ácido formado na reação de piroidrólise ou por formação de compostos voláteis na solução ácida condensada, tais como o $Br_2$ e o $I_2$. Assim, além do uso de um condensador, é necessário que o vapor d'água condensado seja absorvido numa solução alcalina. Diferentes soluções alcalinas podem ser usadas, como soluções diluídas de hidróxido de amônio, hidróxido de sódio e carbonato de amônio. É importante salientar que a concentração da solução absorvedora vai depender da quantidade do analito, ou dos elementos passíveis de formarem ácidos voláteis na reação de piroidrólise presentes na amostra uma vez que, são formadas quantidades equivalentes do respectivo ácido. Ou seja, para os elementos facilmente perdidos por volatilização, a concentração da solução absorvedora deve ser tal que a mesma se mantenha alcalina até o final da reação de piroidrólise.[64]

Clements, Sergeant e Webb[22] propuseram algumas modificações no sistema de piroidrólise proposto por Warf, Cline e Tevebaugh.[136] No lugar do gerador de vapor foi colocada água em uma plataforma de níquel, disposta dentro do tubo de reação, o qual foi aquecido com o auxílio de uma chama (Figura 3). Dessa forma, foi possível garantir a presença de vapor d´água durante cada determinação. Esse trabalho teve o objetivo de determinar F em rochas e minerais. Foi avaliada a recuperação de fluoreto em função da quantidade de água adicionada na plataforma (volumes de 2, 4, 6 e 8 mL), sendo que para todos os volumes testados houve recuperação de F, com exceção de volumes inferiores aos citados. Também foi usada uma combinação de aceleradores: trióxido de

---

[64] Krug, F. J., (Ed), Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.

[22] Clements, R. L., Sergeant, G. A., Webb, P. J., The determination of fluorine in rocks and minerals by a pyrohydrolytic method, *Analyst* 96 (1971) 51-54.

[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.

bismuto, tungstato de sódio e pentóxido de vanádio numa proporção de 1:1:2, respectivamente. A solução absorvedora usada para coletar o condensado foi NaOH 0,2 mol $L^{-1}$, sendo a determinação de F feita por potenciometria direta com eletrodo íon seletivo (ISE) e por espectrometria de absorção molecular.

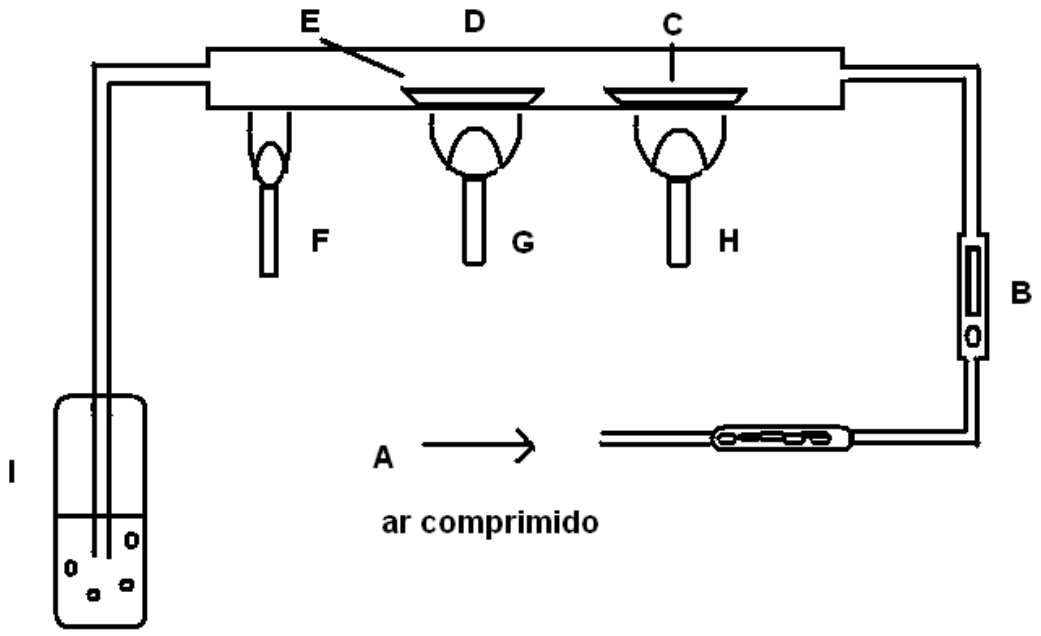


**Figura 3.** Adaptado de Clements, Sergeant e Webb [22] A) entrada de ar comprimido, B) fluxômetro, C) plataforma de níquel contendo água, D) tubo de sílica fundida, E) suporte de sílica contendo a amostra e o acelerador, F, G e H) queimadores de Bunsen, I) frasco coletor.

Whitehead e Thomas[142] fizeram algumas modificações do sistema proposto por Warf, Cline e Tevebaugh,[136] como a substituição do gerador de vapor d'água por um nebulizador de um espectrômetro de absorção atômica com chama. Segundo os autores, o fino aerossol gerado pelo nebulizador é instantaneamente convertido a vapor no interior do tubo de reação. O sistema, mostrado na Figura 4 foi utilizado para a determinação de Cl e F em amostras de silicatos. Para isso, foi necessário o uso de $V_2O_5$ como acelerador, em uma proporção de 1:6. A amostra

[22] Clements, R. L., Sergeant, G. A., Webb, P. J., *Analyst* 96 (1971) 51-54.
[142] Whitehead, D., Thomas, J. E., *Anal. Chem.* 57 (1985) 2421-2423.
[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.

foi introduzida no forno através de uma plataforma de cerâmica que foi aquecida a 1230 °C. Para a absorção dos analitos foi usado 20 mL deNaOH 0,2 mol $L^{-1}$ no frasco coletor. O processo de piroidrólise, necessário para a liberação quantitativa de Cl e F foi 15 min, embora os autores verificassem que para a liberação de F da amostra, foram necessários apenas 5 min. Os autores observaram que não foi necessário o uso de um condensador, pois ao final do tubo de reação (Figura 4, L), foi colocada uma junta de PTFE e grampos (Figura 4, M e N) para conectar um tubo de sílica (Figura 4, O), sendo que este foi conectado diretamente no frasco coletor (Figura 4, P). A determinação de F foi feita por potenciometria direta com ISE, e o Cl foi determinado por espectrometria de absorção molecular, com tiocianato de mercúrio.

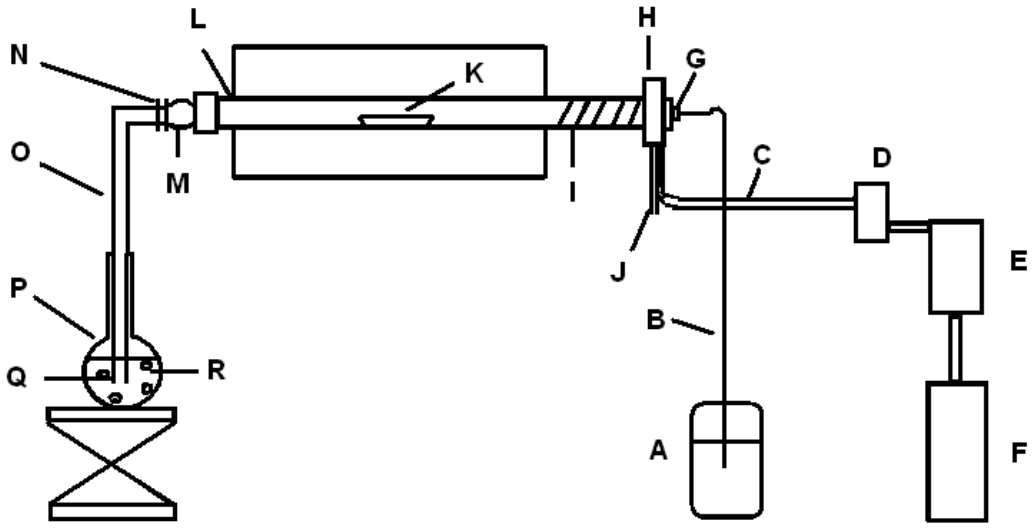


**Figura 4.** Adaptado de Whitehead and Thomas.[142] A) água desionizada, B) capilar do nebulizador (i. d. = 0,6 mm), C) tubo de silicone, D) fluxômetro, E) medidor de pressão, F) compressor de ar, G) nebulizador, H) adaptador de PTFE, I) resistência para aquecimento (400 W), J) dreno para água, K) suporte de alumina, L) tubo reator de alumina, M) junta para a conexão de PTFE, N) grampos conectores, O) tubo de sílica (i. d.= 15 mm), P) frasco coletor graduado (200 ml), Q) capilar de PTFE, R) solução absorvedora (NaOH).

[142] Whitehead, D., Thomas, J. E., *Anal. Chem.* 57 (1985) 2421-2423.

Mais tarde, o mesmo sistema proposto por Whitehead e Thomas[142] foi usado para a determinação de I em amostras geológicas, por Rae e Malik.[101] Neste trabalho, também foram testados vários aceleradores e o mais adequado foi o $V_2O_5$. O tempo de piroidrólise foi de 15 min com aquecimento do tubo a 1060 °C. Foram analisadas amostras de CRMs de minerais para auxiliar a exatidão dos resultados. Além disso, foram testadas diferentes soluções absorvedoras como $Na_2CO_3$ 0,05 mol $L^{-1}$, NaOH 0,05 mol $L^{-1}$ e água desionizada, sendo que com a solução de NaOH foram obtidos melhores resultados.

Langenauer e Krähenbühl[66] utilizaram a piroidrólise para o preparo de amostras de materiais geológicos certificados para determinação de Br, Cl, F e I. No sistema de piroidrólise, foram utilizados um suporte de níquel e um tubo de quartzo. As amostras foram aquecidas em um forno móvel (Figura 5) a 1200 °C por 10 min. O gás carreador usado foi nitrogênio, com $V_2O_5$ como acelerador e NaOH 2,8 mol $L^{-1}$ como solução absorvedora. Os resultados foram concordantes com os valores certificados. Os autores concluíram que com o uso de um forno móvel pode-se esfriar mais rapidamente o tubo reator podendo, assim, aumentar a frequência de análise.

[101] Rae, J. E., Malik, S. A., *Chemosphere* 33 (1996) 2121-2128.
[66] Langenauer, M., Krähenbühl, U., *Geostandard Newslett.* 16 (1992) 41-44.

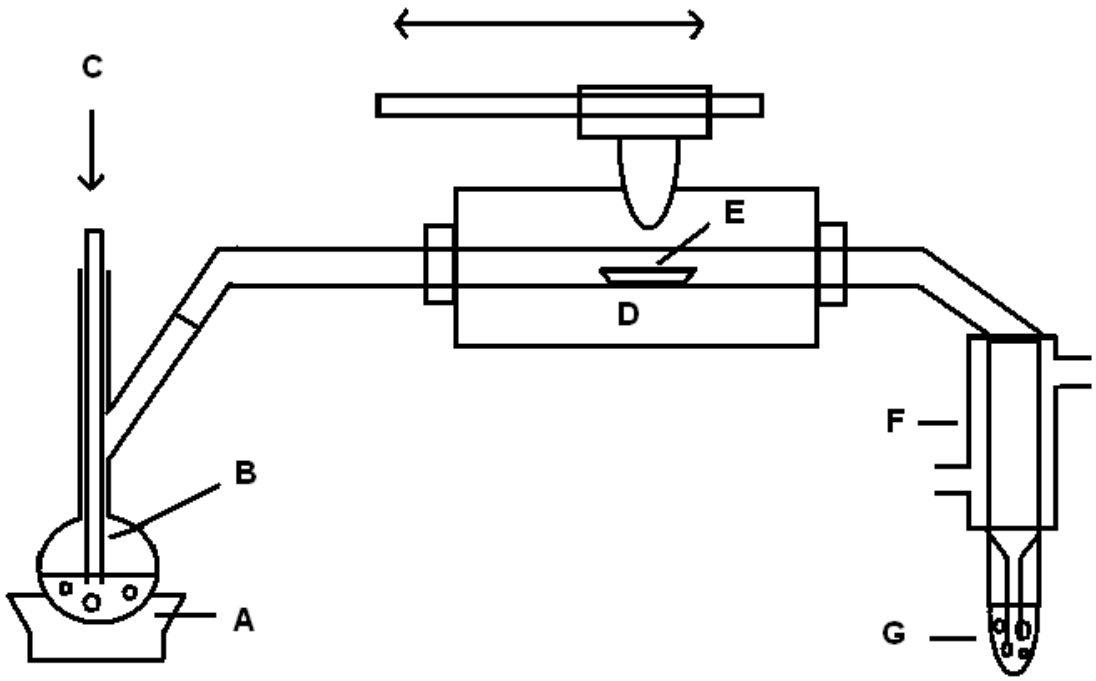


**Figura 5**. Sistema adaptado de Langenauer e Krähenbühl.[66] A) manta de aquecimento, B) vapor d´água, C) gás de arraste, D) forno móvel (1200 °C), E) suporte de níquel e tubo de quartzo, F) condensador, G) solução de NaOH.

O sistema de Langenauer e Krähenbühl[66] foi usado posteriormente para amostras biológicas, para a determinação de F e I. Os autores[67] verificaram que era possível a determinação desses elementos em baixas concentrações (1 µg $g^{-1}$ para F e 2 ng $g^{-1}$ para I). Os autores preencheram com lã de quartzo a parte do tubo após a plataforma de níquel, no sentido do fluxo do nitrogênio, para reter partículas que não reagissem completamente e que poderiam ser carregadas até a solução absorvedora. A solução absorvedora usada no frasco coletor foi NaOH 2,8 mol $L^{-1}$. Os resultados obtidos por potenciometria direta com ISE foram comparados com os obtidos por NAA e com valores certificados, sendo que todos foram concordantes.

[66] Langenauer, M., Krähenbühl, U., *Geostandard Newslett.* 16 (1992) 41-44.
[67] Langenauer, M., Krähenbühl, U., *Anal. Chim. Acta* 274 (1993) 253-256.

Dressler *et al.*[29] aplicaram a piroidrólise para a liberação de F em amostras geológicas e biológicas. Neste trabalho foi verificada a influência do $V_2O_5$ como acelerador para as diferentes amostras. A Figura 6.1 mostra o sistema desenvolvido, que consistiu em uma unidade geradora de vapor, um tubo de quartzo, um bico de Bunsen, um condensador e um recipiente para a coleta do analito no condensado. Um recipiente foi adicionado entre o tubo de PTFE e o de quartzo, para impedir que gotículas maiores de água pudessem ser introduzidas no tubo de reação, junto com o fluxo do gás carreador. O F foi coletado em um recipiente de polipropileno graduado e posteriormente determinado por potenciometria direta com ISE. Os autores observaram que não houve necessidade do uso do $V_2O_5$ para algumas amostras, principalmente biológicas, enquanto que, para outras, seu uso foi necessário. Além disso, foi dispensado o uso de uma solução absorvedora. A reação de piroidrólise ocorreu em 10 min a 1150 °C, na presença de ar com vazão de 0,3 L $min^{-1}$. Foi possível a introdução de 100 mg de amostra, misturada com acelerador no tubo reator. Os resultados obtidos foram comparados com valores de F certificados em carvão, tecido biológico e vegetal, para avaliar a exatidão do método, sendo que todos os resultados de F foram acima de 95% de concordância.

O mesmo sistema de piroidrólise proposto por Dressler *et al.*[29] foi usado para a determinação de Br, F e I em amostras de suplemento mineral por Taflick.[121] Algumas modificações foram feitas (Figura 6.2) no sistema para melhor recuperação de Br e I, como a adaptação de mais um frasco coletor ao sistema. Durante os primeiros momentos da decomposição da amostra, usando um frasco coletor, observou-se uma névoa esbraquiçada na saída do tubo coletor do condensado contendo 5 mL de uma mistura de $NaHCO_3/Na_2CO_3$ 100 mmol $L^{-1}$. Para avaliar se os analitos estavam sendo perdidos por volatilização, foi adaptado ao sistema, um segundo frasco coletor, com 3 mL da mesma solução

[29] Dressler, V. L., *et al*., *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
[121] Taflick, T., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2006, 72 p.

absorvedora adicionada no primeiro tubo coletor. Após a etapa de piroidrólise, as duas soluções absorvedoras foram misturadas e Br e I determinados por ICP-MS. Dessa maneira, foi observado que, aproximadamente, 9% de Br e 6% de I eram recolhidos no segundo frasco coletor, e, além disso, o desvio padrão relativo foi melhor entre as medidas. Para a determinação de F, o vapor de água condensado contendo o analito foi apenas recolhido em um frasco coletor de polipropileno, sem o uso de solução absorvedora. A determinação de F foi feita por potenciometria direta com ISE. Além disso, foi avaliada a influência do $V_2O_5$ como acelerador, sendo necessário seu uso na proporção 1:5 (amostra:$V_2O_5$), para a liberação quantitativa dos analitos em 10 min de reação.

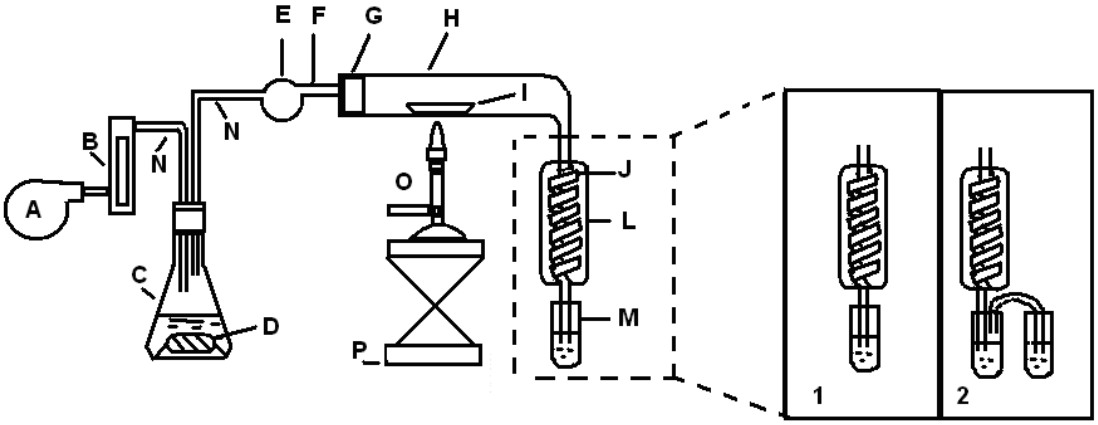


**Figura 6**. Sistema de piroidrólise proposto por Dressler *et al.*[29] (Figura 6,1) e sistema usado por Taflick[121] (Figura 6,2) A) bomba de ar; B) fluxômetro; C) gerador de vapor d'água; D) dispositivo de aquecimento; E) coletor de água; F) conexão; G) adaptador (silicone); H) tubo de quartzo (L= 15 cm, i.d. = 2 cm); I) plataforma de quartzo (L = 2 cm, largura = 1 cm, profundidade = 0,5 cm); J) condensador (tubo de PTFE, L = 50 cm, i.d. = 0,2 cm); L) banho de gelo; M) frasco de polipropileno graduado (15 mL) proposto por Dressler *et al.*[29] e dois frascos de polipropileno graduados (15 mL) usado por Taflick[121]; N) tubos de PTFE (L = 20 cm, i.d. = 0,5 cm); O) queimador; P) elevador mecânico.

[29] Dressler, V. L., *et al*., *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
[121] Taflick, T., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2006, 72 p.

Antes[4] e Antes *et al.*[5] utilizaram um sistema semelhante ao proposto por Dressler *et al.*[29] para o preparo de amostras de coque de petróleo, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado para posterior determinação de Cl. Para tanto, foi usado um forno aquecido eletrotermicamente e com mais controle da temperatura do reator. Para a liberação de Cl foram necessários cerca de 10 min de reação, sendo que o tubo foi aquecido a temperaturas entre 950 e 1000 °C. Foi utilizado $HNO_3$ ou $Mg(NO_3)_2$ para decompor parcialmente as amostras de resíduo de vácuo e de petróleo extrapesado previamente à piroidrólise. A determinação de Cl foi feita por ICP-MS, empregando cela dinâmica de reação (DRC). Os resultados foram concordantes com valores certificados e com os valores obtidos pela decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas e posterior determinação de Cl por IC. O limite de quantificação (LOQ) do método para Cl foi de 1,5 µg $g^{-1}$, usando 250 mg de amostra. A frequência de determinação foi de 3 amostras $h^{-1}$.

Bettinelli *et al.*[12] avaliaram a liberação de Br, F e I em carvão, sedimento e material botânico por piroidrólise. Neste trabalho, a temperatura no tubo de reação do sistema foi de 1100 °C e a solução absorvedora usada no tubo coletor foi $Na_2CO_3/NaHCO_3$. A determinação de F foi feito por IC e a determinação de Br e I foi feita por ICP-MS e por IC. Foram usados CRMs para verificar a exatidão dos resultados obtidos por piroidrólise, sendo que as concentrações determinadas foram concordantes. Os LODs foram de 0,1 µg $g^{-1}$ para Br e I e de 1 µg $g^{-1}$ para F.

De acordo com os trabalhos descritos anteriormente,[4,29,136,142] a piroidrólise mostrou-se ser um método versátil de preparo de amostra e pode ser aplicada a diferentes tipos de amostras de materiais e substâncias, como carvão, sedimento,

---

[4] Antes, F. G., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 114 p.
[5] Antes, F. G., *et al., At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[29] Dressler, V. L., *et al*., *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
[12] Bettinelli, M., *et al., At. Spectrosc*. 23 (2002) 105-110.
[4] Antes, F. G., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 114 p.
[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.
[142] Whitehead, D., Thomas, J. E., *Anal. Chem.* 57 (1985) 2421-2423.

material botânico e outros.[5,12,111,125] Dessa forma, pode ser observado que evoluções no sistema de piroidrólise foram efetuadas para se ter um melhor controle dos parâmetros de operação, uma vez que estes podem influenciar na qualidade dos resultados das análises.[5]

A piroidrólise é um método de preparo de amostra que necessita basicamente de um gerador de vapor d´água, cujo volume pode ser pequeno, um tubo reator para inserir as amostras e um forno ou chama para o aquecimento do reator. Assim, não apresenta riscos quanto à exposição a reagentes tóxicos ou corrosivos, emissão de radiações ou frascos com pressões elevadas.[82,119] Ainda, dependendo das dimensões do tubo reator do sistema de piroidrólise, pode-se empregar até 500 mg de amostra.[5]

Segundo a literatura, a piroidrólise é, em sua maioria, aplicada a materiais inorgânicos,[6,10,33,64] porém poucos trabalhos foram feitos usando este método de preparo de amostra para a liberação de halogênios em cerâmicas.[137]

Watanabe e Narukawa[137] descreveram o uso da piroidrólise para a determinação de F em amostras de $Si_3N_4$. Para isso, foi utilizado um tubo de quartzo como reator e suporte para as amostras de platina. A temperatura do tubo foi estabelecida em 1350 °C por 3 h para cada amostra analisada. O vapor de água foi absorvido em uma solução de NaOH 50 mmol $L^{-1}$ e posterior determinação de F por IC. Para avaliar a exatidão do método, os resultados de F obtidos por piroidrólise foram comparados com os resultados obtidos por XRF, sendo que houve concordância entre os valores. O LOD obtido neste trabalho, mediante uso da piroidrólise foi de 1 µg $g^{-1}$ de F.

---

[5] Antes, F. G., *et al*., *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[12] Bettinelli, M., *et al.*, *At. Spectrosc*. 23 (2002) 105-110.
[111] Schnetger, B., Muramatsu, Y., *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.
[125] Tarazona-Martinez, M.R., Fernandez-Suarez, G.P., Cardin, M.J., *Fuel* 73 (1994) 1209-1213.
[82] Nardozzi, M. J., Lewis, L. L., *Anal. Chem.* 33 (1961) 1261-1264.
[119] Surak, J. G., *et al.*, *Anal. Chem.* 32 (1960) 117-119.
[5] Antes, F. G., *et al*., *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[6] Banks, C. V., Burke, K. E., O'Laughlin, J. W., *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 239-243.
[10] Berns, E. G., Van der Zwaan, P. W., *Anal.Chim. Acta* 59 (1972) 293-297.
[33] Evseeva, T. I., *et al., Radiochemistry* 31 (1989) 125 -128.
[64] Krug, F. J., (Ed), *Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.
[137] Watanabe, M., Narukama, A., *Bunseki Kagaku* 49 (2000) 583-586.

Zamechek[146] descreve o uso da piroidrólise para o preparo de amostras de zeólitas, para posterior determinação de Cl e F. Para isso, foi usado um tubo de níquel, um gás carreador e a temperatura do reator elevada a 1000 °C. Os vapores condensados foram recolhidos e o Cl e F determinados por IC e por potenciometria direta com ISE.

De acordo com os trabalhos descritos anteriormente,[12,137,146] a piroidrólise pode ser usada para diferentes tipos de amostra e, com isso, torna-se interessante a sua aplicação para liberação de halogênios em materiais cerâmicos.

## 2.5. Técnicas para determinação de halogênios

Diferentes técnicas de determinação de halogênios são citadas na literatura, principalmente potenciometria direta com ISE,[22,29] ICP OES,[131] ICP-MS,[19] e NAA.[66,106]

### 2.5.1. Potenciometria

Apesar de sua aplicabilidade para a determinação de halogênios, esta técnica pode ser susceptível à interferência de outros íons presentes na amostra, como cianeto, sulfeto, brometo e iodeto sobre cloreto. Também, para a determinação de F, podem ocorrer complexação entre o F e os cátions, como $Al^{3+}$ e $Fe^{3+}$. Dessa forma, é necessário controlar o pH das soluções mediante adição

---

[146] Zamechek, W., In: Robison, H. *Verified syntheses of zeolitic materials*, Elsevier: Batom Rouge, USA, 2001, 272 p.
[12] Bettinelli, M., *et al.*, *At. Spectrosc*. 23 (2002) 105-110.
[22] Clements, R. L., Sergeant, G. A., Webb, P. J., *Analyst* 96 (1971) 51-54.
[29] Dressler, V. L., *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
[131] Wang, J., *et al., Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.
[19] Chai, J. Y., Muramatsu, Y., *Geostand. Geoanal. Res.* 31 (2007) 143-150.
[66] Langenauer, M., Krähenbühl, U., *Geostandard Newslett.* 16 (1992) 41-44.
[106] Sakurai, H., *et al., J. Radioanal. Nucl. Chem.* 217 (1997) 267-271.

de tampão e agente complexante. A potenciometria também pode ser usada para a determinação de Br e I.[47,74]

Diversos trabalhos na literatura descrevem o uso da piroidrólise para a liberação de halogênios e a determinação destes por potenciometria direta com ISE, como a determinação de F em rochas e minerais, usando diferentes volumes de solução absorvedora para posterior determinação do analito,[22] determinação e F em amostras biológicas, sem o uso de solução absorvedora no sistema de piroidrólise[29] e determinação de F em amostras geológicas. [29,66,67]

### 2.5.2. Cromatografia de íons

Vários trabalhos presentes na literatura descrevem o uso da cromatografia de íons (IC), associada a um detector, para a determinação de halogênios em amostras decompostas por piroidrólise.[12,24,28,76,111,146]

Bettinelli *et al.*[12] propuseram um trabalho sobre o uso da piroidrólise na decomposição de amostras de carvão, sedimento e material botânico para posterior determinação de Br, Cl, F e I por IC. Para a aplicação da piroidrólise, as amostras foram secas, pesadas num suporte de quartzo e introduzidas num tubo de quartzo, sendo este submetido ao aquecimento de 1100 °C. O oxigênio foi usado como gás carreador dos vapores formados da reação, durante a piroidrólise, e estes, após passarem por um condensador, foram recolhidos em um frasco coletor contendo 20 mL de uma solução absorvedora de $Na_2CO_3$ 1,8 mmol $L^{-1}$ e $NaHCO_3$ 1,7 mmol $L^{-1}$. Ao final, a solução contida no frasco coletor foi aferida a 50 mL, sendo esta introduzida em um cromatógrafo para a determinação dos halogênios. Para a determinação de Br, Cl, F e I por IC,

---

[47] Haider, C. (Ed.), Eletrodos em potenciometria, Metrohm, Suíça, 2004, 24 p.
[74] Metrohm. Metrohm Ion Analysis, Suíça.
[67] Langenauer, M., Krähenbühl, U., *Anal. Chim. Acta* 274 (1993) 253-256.
[12] Bettinelli, M., *et al.*, *At. Spectrosc*. 23 (2002) 105-110.
[24] Conrad, V. B., Brownlee, W. D., *Anal. Chem.* 60 (1988) 365-369.
[28] Doolan, K. J., *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.
[76] Meyer, V. R., *Practical high-performance liquid chromatography*, John Wiley & Sons, Saint Gallen, 1998, 426 p.
[111] Schnetger, B., Muramatsu, Y., *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.
[146] Zamechek, W., In: Robison, H. *Verified syntheses of zeolitic materials*, Elsevier: Batom Rouge, USA, 2001, 272 p.

foi necessário o uso de um cromatógrafo de íons com detector de condutividade, foi usada uma coluna de troca iônica (com grupos de amônio quaternários) e uma coluna-guarda com o mesmo material da coluna de troca iônica, como fase estacionária. A fase móvel usada foi uma solução de $NaHCO_3$ 9,0 mmol $L^{-1}$. Para verificar a exatidão dos resultados, foram usados CRMs de carvão, sedimentos e materiais botânicos, bem como a determinação de Br e I foram feitos por ICP-MS, sendo que houve concordância nos resultados para todos os halogênios. Os limites de detecção para Br e I foi de 0,1 µg $g^{-1}$, de 10 µg $g^{-1}$ para Cl e de 1 µg $g^{-1}$ para F e por IC.

Doolan[28] utilizou a piroidrólise para a decomposição de carvão e posterior determinação de F por IC. Para isto, as amostras foram misturadas com $WO_3$ e submetidas a um aquecimento de 1200 °C por 3,5 min dentro do tubo reator de sílica. Foi usando oxigênio como gás de arraste no sistema. Após a reação, os vapores gerados foram recolhidos em um frasco coletor contendo 50 mL de uma solução absorvedora de $Na_2CO_3$ 0,56 g $L^{-1}$ e $NaHCO_3$ 0,15 g $L^{-1}$. Para a determinação de F por IC, foi usado um cromatógrafo com detector de condutividade equipado com sistema de supressão química. Foi utilizada uma coluna de troca aniônica e para a fase móvel foi usada uma solução de $Na_2CO_3$ 0,23 g $L^{-1}$ e $NaHCO_3$ 0,063 g $L^{-1}$. Para avaliar a exatidão dos resultados, foram usados CRMs de carvão, sendo que os resultados foram concordantes. Segundo o autor, a IC, associada ao detector por condutividade, foi adequada para a determinação de F em amostras de carvão, após piroidrólise.

Schnetger e Muramatsu[111] fizeram um trabalho sobre o uso da piroidrólise em amostras geológicas e biológicas para posterior determinação de Br, I, Cl e F por IC. As amostras foram pesadas e misturadas com $V_2O_5$ num suporte de quartzo, inserido-o num tubo de quartzo, onde este foi submetido a um aquecido de 1100 °C por 15 min. Foi usado gás oxigênio como carregador dos vapores gerados, durante a piroidrólise, até o frasco coletor que continha 10 mL de $Na_2SO_3$ 50 mg $L^{-1}$ como solução absorvedora. Após, as soluções contendo os

[28] Doolan, K. J., *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.
[111] Schnetger, B., Muramatsu, Y., *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.

halogênios foram introduzidas no cromatógrafo de íons com detector de condutividade com sistema de supressão química. Foi usada uma coluna de troca aniônica e uma coluna-guarda. Como fase móvel foi usada uma solução de $Na_2CO_3$ 2,4 mmol $L^{-1}$ e $NaHCO_3$ 3 mmol $L^{-1}$. Neste trabalho, foi possível a determinação de Cl, F e Br por IC, sendo que o limite de detecção (LD) para estes elementos foi de 1 µg $g^{-1}$. Não foi possível a determinação de I por IC, pois os resultados foram menores que o LOD (50 ng $mL^{-1}$). Para avaliar a exatidão dos resultados, foram usados CRMs de amostras biológicas na piroidrólise (Br e I foram determinados por ICP-MS), sendo que todos os resultados foram concordantes. Dessa forma, os autores concluíram que a determinação de halogênios em amostras geológicas e ambientais pode ser feita por IC, associada a um detector, após terem sido preparadas por piroidrólise.

### 2.5.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

O uso da técnica de ICP OES tem crescido muito nos últimos anos, devido à versatilidade para a determinação de vários elementos.[31,84131]

Porém, a determinação de não-metais por ICP OES possui alguns inconvenientes, principalmente, devido às linhas de emissão mais sensíveis apresentarem-se em comprimentos de onda abaixo de 200 nm e pelo alto potencial de ionização destes elementos. As principais interferências são causadas principalmente pelo oxigênio e vapor d'água que podem absorver a radiação emitida pelo analito. No entanto, existem equipamentos com sistemas ópticos evacuados ou purgados, que permitem a determinação destes elementos em comprimentos de onda abaixo de 200 nm, como por exemplo, Br (154,07 nm), Cl (134,72 nm), I (178,28 nm), P (177,50 nm) e S (180,73 nm).[61]

---

[31] Eames, J. C., Cosstick, R. J., *Analyst* 117 (1992) 1581-1584.
[84] Nölte, J., *ICP Emission Spectrometry - A practical guide,* Wiley, VCH, New York, USA, 2003, 267p.
[131] Wang, J., *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.
[61] Krengel-Rothensee, K., Richter, U., Heitland, P., *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.

A técnica de ICP OES tem sido aplicada para a determinação de diversos elementos em materiais de alta pureza, após prévio preparo de amostra, como $Al_2O_3$,[51] $Si_3N_4$,[68] BN,[68] entre outros.

Também, alguns trabalhos descrevem a utilização da ICP OES com nebulização direta de suspensões para amostras à base de $Al_2O_3$,[54,108] $ZrO_2$,[54] $Si_3N_4$,[130] $B_4C$,[130,132] SiC[127] e AlN.[134]

### 2.5.4. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A ICP-MS é uma técnica que permite baixos LODs, e aplicável para a determinação de halogênios.[5,19,131] O sistema de introdução da amostra até o plasma assemelha-se ao da técnica de ICP OES.[57,79]

A técnica de ICP-MS possui várias vantagens, em especial os LODs relativamente baixos. Porém, para a determinação de halogênios, pode apresentar interferências espectrais, devido à formação de espécies poliatômicas, como, por exemplo, para a determinação de $^{35}Cl$, pode ocorrer a formação de $^{17}O^{18}O$ ou de $^{34}S^{1}H^{+}$ no plasma. Assim como para a determinação de $^{79}Br$, também pode ocorrer a formação de $^{38}Ar^{40}Ar^{1}H^{+}$.[16,122]

Para contornar problemas de interferências poliatômicas, pode-se usar a DRC ou a cela de colisão (CC).[60] Estas celas são dispositivos contendo um gás, reativo ou não, as quais são inseridas dentro de uma câmara e posicionadas no

---

[51] Hind, A. R., Bhargava, S. K., Grocott, S. C., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 149 (1999) 359-374.
[68] Mann, S., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 975-979.
[54] Isoyama, H., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1370-1374.
[108] Santos, M. C., Nóbrega, J. A., *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 93-96.
[130] Varga, I., Csempesz, F., Záray, G., *Spectrochim. Acta B* 51 (1996) 253-259.
[132] Wang, Z., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom*. 24 (2009) 1258-1261.
[127] Tianyou, P., Zucheng, J., Yongchao, Q., *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1049-1053.
[134] Wang, Z., *et al., J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 315-319.
[5] Antes, F. G., *et al.*, *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[19] Chai, J. Y., Muramatsu, Y., *Geostand. Geoanal. Res.* 31 (2007) 143-150.
[131] Wang, J., *et al., Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.
[57] Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry,* Blackie, New York, USA, 1992, 380 p.
[79] Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry,* John Willey & Sons, New York, 1998, 964 p.
[16] Bu, X., Wang, T., Hall, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.
[122] Tan, S. H., Horlick, G., *Appl. Spectrosc.* 40 (1986) 445-460.
[60] Koppenaal, W. D., Eiden, G. C., Barinaga, C. J., *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 561-570.

equipamento entre a interface e o separador de massa. Assim, o gás, contido na cela, reage ou colide com a espécie que é interferente, e com o auxílio de um campo de radiofrequência, ocorre a eliminação das novas espécies formadas antes da entrada no separador de massas.[124]

Além disso, para a determinação de alguns elementos por ICP-MS como Br, Cl e I, a sensibilidade é relativamente menor que a de elementos metálicos, pois os halogênios apresentam baixo grau de ionização no plasma de argônio.[57] Ainda, problemas de interferência relacionados ao uso de soluções ácidas são relatados na literatura, para a determinação de halogênios. Segundo a literatura, o ácido pode modificar as propriedades físicas da solução contendo os analitos, como tensão superficial, volatilidade e viscosidade, podendo favorecer a retenção do analito no nebulizador e na câmara de nebulização causando efeito de memória.[2,102]

Para reduzir os efeitos de memória, soluções alcalinas podem ser usadas no preparo da amostra para posterior introdução destas no equipamento de ICP-MS. Um estudo foi feito para a determinação de Br, Cl e I por ICP-MS, onde os autores verificaram que ao utilizarem soluções ácidas, o efeito de memória foi 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.[16]

Apesar desses inconvenientes, a técnica de ICP-MS pode ser recomendada para determinação de halogênios em materiais de alta pureza, devido a sua elevada sensibilidade. A determinação de diversos elementos traço por ICP-MS em diferentes matrizes é descrita na literatura, dentre elas o $TiO_2$[143] e o $Al_2O_3$.[96] Outro sistema de introdução de amostra que pode ser acoplados ao equipamento de ICP-MS, por exemplo, é a vaporização eletrotérmica (ETV), que serve para a introdução de suspensões, como relatam alguns trabalhos para a

---

[124] Tanner, S. D., Baranov, V. I., Bandura, D. R., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1361-1452.
[2] Al-Ammar, A., Reitznerová, E., Barnes, R. M., *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 479-482.
[102] Reid, H. J., *et al., Talanta* 75 (2008) 189-197.
[16] Bu, X., Wang, T., Hall, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.
[143] Xiang, G., *et al.*, *J. Mass Spectrom.* 41 (2006) 1378-1385.
[96] Pollman, D., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994) 1251-1258.

determinação de elementos traço em material de alta pureza, como $SiO_2$,[63] $Nb_2O_5$[144] e $Al_2O_3$.[77,141]

### 2.5.5. Espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite

A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) é pouco usada para a determinação de não-metais, pois as principais linhas de absorção desses elementos ocorrem abaixo de 190 nm, podendo haver interferências, como absorção da radiação da fonte pelo oxigênio e gases da chama.[140] No entanto, moléculas diatômicas como AlF possuem uma banda molecular muito fina entre 200 a 400 nm.[138] A largura da banda desta molécula é da ordem de pm[49] e não pode ser separada por monocromadores de baixa resolução dos espectrômetros de absorção atômica convencionais. Em consequência disto, uma banda molecular fina é observada, a qual pode ser medida com um equipamento de absorção atômica. Para esse propósito, fontes como lâmpada de cátodo oco ou fonte contínua podem ser usadas.[36,128]

Fluoretos (AlF, GaF, InF, MgF), cloretos (AlCl, GaCl, InCl) e iodeto (TlI) já foram determinados por espectrometria de absorção molecular (MAS), mediante espectrômetro de absorção atômica com chama ou com um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite. Para a determinação de F por espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite (GF MAS), o procedimento pode ser feito pela adição de excesso de Al em relação ao F contido na amostra. O programa de aquecimento do forno de grafite consiste, basicamente, nas etapas de secagem, pirólise e vaporização (T > 2000 °C), etapa na qual ocorre a formação de AlF em fase gasosa. Esta

---

[63] Krivan, V., *et al., J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 421-428.
[144] Yang, Z., Jiang, Z., Li, S., *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 387-391.
[77] Mierzwa, J., Yang, M. H., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 667-671.
[141] Wende, M. C., Broekaert, J. A. C., *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 513-520.
[140] Welz, B., Sperling, M., *Atomic absorption spectrometry*, Weinheim: Wiley-VHC, New York, 1999, 941 p.
[138] Welz, B., *et al.*, *High-resolution continuum source AAS*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2005, 302 p.
[49] Heitmann, U., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 1314-1320.
[36] Fender, M. A., Butcher, D. J., *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 167-176.
[128] Tsunoda, K. I., *et al.*, *Anal. Chem.* 51 (1979) 2059-2061.

molécula absorve radiação em uma linha não ressonante da platina em 227,5 nm. Para evitar a volatilização do F durante a etapa de pirólise, foi necessária a adição dos modificadores químicos $Ba^{2+}$ ou $Sr^{2+}$.[25]

Flores *et al.*[37] determinaram F em amostras de alumina e de carvão por GF MAS. Para isso, foi usado um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, sendo medido o sinal da linha 227,5 nm e as temperaturas de pirólise e vaporização foram de 800 e 2300 °C, respectivamente. Soluções de $Ba^{2+}$ e $Al^{3+}$ foram usadas para evitar a perda de F durante a pirólise e para a produção de AlF no estado vapor. A calibração foi possível com o uso de soluções aquosas. Para comparação dos resultados, foram utilizados materiais certificados de carvão e alumina. Segundo os autores, os valores encontrados tiveram uma concordância de 92 a 105% e o LOD foi de 0,17 µg $g^{-1}$.

A determinação de halogênios também pode ser feita por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HC-CS-AAS),[139] sendo que o equipamento usado para esta técnica apresenta, diferentemente dos equipamentos convencionais de GF AAS, por exemplo, uma lâmpada de arco curto de xenônio, cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850 nm. A radiação incidente, após passar pelo volume de absorção é dirigida a um monocromador duplo de alta resolução. Após o processo de separação, a radiação atinge o detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada. Com esse arranjo, é possível visualizar o sinal transiente, o sinal de absorbância integrada *versus* o comprimento de onda e a imagem tridimensional, que mostra a absorbância como função do tempo e do comprimento de onda. Assim, é possível corrigir eventuais interferências existentes durante a análise, que não eram possíveis mediante o uso do equipamento convencional de GF AAS. Alguns trabalhos têm sido feitos com a aplicação da HC-CS-AAS para a determinação de halogênios em diferentes amostras.[44,45,49]

---

[25] Dittrich, K., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 349-363.
[37] Flores, E. L. M., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 918-923.
[139] Welz, B., *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 647 (2009) 137-148.
[44] Gleisner, H., *et al.*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 54 (2011) 1040 - 1046.
[45] Gleisner, H., Welz, B., Einax, J. W. *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 864 - 869.

### 2.5.6. Análise por ativação neutrônica

Análise por ativação neutrônica (NAA) consiste no bombardeamento de um dado material seguido da medida da radioatividade induzida. Em geral, a irradiação na amostra é feita com nêutrons térmicos, extraídos de um acelerador de partículas ou de um reator nuclear, durante um intervalo de tempo e a radioatividade resultante é medida na região espectral dos raios $\gamma$, sendo medida a radiação emitida por cada radioisótopo. Uma vez que cada isótopo produzido no processo de ativação possui características de emissão próprias (meia vida e energia das partículas ou radiação $\gamma$ emitidas), é possível efetuar determinações quantitativas da concentração por comparação com padrões. Essa técnica permite o uso de até 10 g de amostra por análise, porém, apresenta certas desvantagens pelo fato da instrumentação necessária ser complexa e ser de alto custo.[87]

A aplicação da técnica de NAA é bastante grande na literatura, incluindo análise de materiais de alta pureza, como ligas de Ni,[145] AlN,[62] SiC[20] e $Al_2O_3$.[109]

---

[49] Heitmann, U., *et al*., *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 1314-1320.
[87] Pavlík, V., *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 895-906.
[145] Zaidi, J. H., Waheed, S., Ahmed, S., *J. Anal. Nuclear Chem.* 242 (1999) 259-263.
[62] Krivan, V., Franek, M., *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 199-207.
[20] Chao, J. H., *et al.*, *Appl. Radiat. Isot.* 62 (2005) 561-567.
[109] Sastri, C. S., *et al*., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B* 119 (1996) 425-428.

## 3.1. Instrumentação

Para o preparo das amostras de alumina por MIC, foi usado um forno de micro-ondas com frascos de quartzo (Anton Paar, Modelo Multiwave 3000, http://www.anton-paar.com, Áustria) e suportes de quartzo, sendo que neste trabalho foram usados 6 mL de solução absorvedora nos copos. Para este equipamento, utilizando frascos de quartzo, a temperatura e pressão máximas de trabalho são de 280 °C e 80 bar, respectivamente. Também, foi usada uma prensa hidráulica de aço (Modelo Hydraulic Press 15 Ton, Specac, http://www.specac.com, Inglaterra) para a confecção dos comprimidos (13 mm de diâmetro) de alumina e de misturas de alumina e auxiliar de combustão. Os comprimidos das amostras foram prensados (2 ton) na prensa hidráulica de aço por 1 min.

Para a piroidrólise foi usado um forno com aquecimento eletrotérmico operando à temperatura máxima de 1200 °C, controlado por um regulador de potência. Para o monitoramento da temperatura, foi utilizado um termopar “tipo K” acoplado a um sistema digital (Modelo N 480, http://www.novus.com.br, Brasil). O controle da vazão de ar foi feito através de um fluxômetro da Key Instruments (Modelo 2A13, http://www.keyinstruments.com, EUA), operando na faixa entre 0,1 e 1,0 L $min^{-1}$. Ar comprimido foi usado como gás carreador. Detalhes do sistema de piroidrólise são informados no item 3.5.6.

A determinação da concentração de Br, Cl, F e I foi feita por IC.[110] Para tanto, foi utilizado um cromatógrafo com detector de condutividade (Modelo 819 IC detector, Metrohm, http://www.metrohm.com, Suíça). O cromatógrafo foi equipado com coluna supressora (Modelo 833 Supressor Unit, Metrohm) e com sistema de diálise (membrana de acetato de celulose com diâmetro de 9 cm e 0,2 µm de diâmetro de poro), onde foi utilizada uma alça de amostragem de 100 µL e

[110] Schäefer, H., Läubli, M., Dörig, R. (Eds) Monografh, Ion chromatography, Metrohm, Suíça, 2003, 54 p.

um amostrador automático com capacidade para 36 amostras (Modelo 813 Compact Autosampler, Metrohm). Foi utilizada uma coluna de troca aniônica com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico) (Modelo Metrosep A Supp 5, Metrohm), com 150 x 4 mm d.i. e 5 µm de diâmetro de partícula e, ainda, uma coluna-guarda com o mesmo material de preenchimento da coluna de troca iônica, com 5 x 4 mm d.i. e 5 µm de diâmetro de partícula (Modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard, Metrohm). A vazão da bomba foi ajustada em 0,7 mL $min^{-1}$. Estas condições foram selecionadas de acordo com as recomendações do fabricante.[75]

A determinação de Br, Cl e I também foi feita foi por ICP-MS. Um equipamento ELAN DRC II (PerkinElmer-SCIEX, http://www.perkinelmer.com, Canadá) foi usado, em conjunto com um nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, http://www.meinhard.com, EUA), uma câmara de nebulização do tipo ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália) e uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc., http://www.geicp.com, Austrália), com tubo injetor de quartzo 2 mm d.i. Os parâmetros instrumentais foram otimizados de acordo com recomendações do fabricante.[94] Na Tabela 1 estão mostradas as condições operacionais utilizadas.

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

| Parâmetro | |
|---|---|
| *Auto lens* (V) | *Off* |
| *Dwell time* (ms) | 50 |
| Isótopos monitorados (m/z) | $^{79}Br$, $^{35}Cl$, $^{37}Cl$ e $^{127}I$ |
| Potência do gerador de radiofrequência (W) | 1400 |
| Vazão do gás auxiliar (L $min^{-1}$) | 1,2 |
| Vazão do gás nebulizador (L $min^{-1}$) | 1,04 |
| Vazão do gás principal (L $min^{-1}$) | 15 |

[75] Metrohm. Monografia, Práticas em cromatografia de íons, uma introdução, 2ª edição. Metrohm, Suíça, 2006.
[94] PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Sotware Guide, 1009620 A, 2003, Canadá.

Para as determinações de Cl por ICP-MS, foi utilizado o modo DRC para $^{35}Cl^{+}$ e $^{37}Cl^{+}$. As otimizações foram feitas de acordo as recomendações do fabricante.[94] Amônia (99,999% de pureza) foi utilizada como gás de reação, com vazão de 0,30 L $min^{-1}$. Para a calibração da lente iônica, foi monitorado o sinal do isótopo $^{35}Cl$ no modo auto lens (*off*), empregando-se uma solução 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, conforme trabalho já descrito na literatura.[5] O plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,996%) (White Martins Praxair, http://www.whitemartins.com.br, Brasil).

Para fins comparativos, a determinação de Br, Cl e I, também foi feita utilizando um equipamento de ICP OES, com vista axial (Modelo Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, http://www.spectro.com, Alemanha). Foi utilizado um nebulizador pneumático de fluxo cruzado (*cross flow*, Spectro Analytical Instruments, http://www.spectro.com, Alemanha), uma câmara de nebulização de duplo passo (tipo *Scott,* Spectro Analytical Instruments, http://www.spectro.com, Alemanha) e uma tocha com tubo injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion, http://www.geicp.com, Austrália). Este equipamento possui sistema óptico purgado que permite a determinação de elementos em comprimentos de onda abaixo de 200 nm como, por exemplo, Br (154,07 nm), Cl (134,72 nm), I (178,28 nm), P (177,50 nm) e S (180,73 nm). Na Tabela 2 estão mostradas as condições de operação do equipamento de ICP OES, sendo que estes parâmetros foram escolhidos de acordo com as recomendações do fabricante do equipamento.[116]

---

[94] PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Sotware Guide, 1009620 A, 2003, Canadá.
[5] Antes, F. G., *et al*., *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[116] Spectro Ciros CCD - Software version 01/March 2003, Spectro Analytical Instruments GmbH & Co. KG, Alemanha.

**Tabela 2.** Parâmetros operacionais para a determinação de Br, Cl e I por ICP OES.

| Parâmetro | |
|---|---|
| Comprimento de onda (nm) | Br 154,065, Cl 134,724 e I 178,276 |
| Potência do gerador de radiofrequência (W) | 1700 |
| Vazão do gás auxiliar (L $min^{-1}$) | 1,0 |
| Vazão do gás nebulizador (L $min^{-1}$) | 0,7 |
| Vazão do gás principal (L $min^{-1}$) | 14,0 |

Para a determinação de F por potenciometria foi utilizado um potenciômetro digital (Modelo 781 pH/Ion Meter, Metrohm, http://www.metrohm.com, Suíça) equipado com eletrodo íon seletivo para fluoreto (Modelo 6.0502.150, Metrohm) e com um eletrodo de referência Ag/AgCl (Modelo 6.0258.012, Metrohm).

Para as medidas de pH foi usado um potenciômetro digital (Modelo 781 pH/Ion Meter, Metrohm) com resolução de 0,01 unidades de pH, com eletrodo de vidro combinado (Modelo 6.0258.010, Metrohm) e sensor de temperatura.

Para a execução deste trabalho, também foram utilizados outros equipamentos, tais como balança analítica (Modelo AY220, Shimadzu, http://www.shimadzu.com, Japão), com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g, além de material de laboratório em geral (vidraria, cadinho de platina e frascos de polipropileno para armazenamento das soluções e das amostras).

Para o preparo das amostras por fusão, as amostras de alumina do tipo 1 foram decompostas pelos fundentes que estão citados nos itens 3.2. e 3.5.2, sendo necessário o uso de um forno tipo mufla (Heraeus, http://www.heraeus.com.br, Brasil).

Para a extração dos halogênios em água, bem como para a extração alcalina, foi utilizado um forno de micro-ondas com frascos de politetrafluoretileno-perfluoroalcóxi (PTFE-PFA) (Modelo Milestone-ETHOS 1, http://www.milestonesrl.com/index.html, Itália). O sistema possui sensores para controle de temperatura e pressão interna nos copos.

Para obter um valor de referência de Cl em alumina, amostras de alumina 1 e 2 foram analisadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) para a determinação de Cl por NAA. As análises foram feitas com um espectrômetro de raios gama, com detector de Ge (Modelo GX 2020, Canberra). As amostras foram irradiadas sob um fluxo de nêutrons de 3 x $10^{-12}$ s por um tempo de 10 a 30 s. Os resultados de concentração de Cl nas amostras estão descrito no item 4.1.

O valor de referência para F nas amostras de alumina foi confirmado, também, após a determinação por GF MAS, utilizando um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (Analytik Jena, Modelo AAS 5 EA, http://www.analytik-jena.de, Alemanha) equipado com um sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério e um acessório para introdução manual de amostras sólidas, modelo SSA 5 (Analytik Jena).

## 3.2. Reagentes

Para o preparo das soluções, utilizou-se água previamente destilada, desionizada em coluna de troca iônica convencional (condutividade máxima de 0,6 µS $cm^{-1}$) e, posteriormente, purificada em um sistema Milli-Q (Millipore, http://www.millipore.com, EUA), com resistividade final de 18,2 MΩ cm.

Toda a vidraria utilizada e outros materiais foram descontaminados por imersão em $HNO_3$ 10% (v/v) por 24 h e, posteriormente, lavados com água purificada.

As soluções de calibração para as determinações dos halogênios por ICP-MS, ICP OES, GF MAS e potenciometria direta com ISE foram preparadas a partir da dissolução em água dos sais: KBr, KCl, NaF e KI P.A. (Merck, http://www.merck.de, Alemanha).

Para o procedimento de fusão da alumina, foram usados $K_2S_2O_8$ e $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (Merck) como fundentes.

Para a extração alcalina foram usados $(NH_4)_2CO_3$ e NaOH (Merck) na forma de soluções, com diferentes concentrações, descritas no item 3.6.3.

Para a MIC, $NH_4NO_3$ P.A. (Merck) foi utilizado como iniciador de combustão, na forma de uma solução (6 mol $L^{-1}$), preparada a partir da dissolução do sal em água purificada. Papel filtro previamente descontaminado (Schleicher & Schüll, nº 5891,90 mm de diâmetro, Alemanha) foi utilizado na base do suporte do sistema de combustão do sistema de MIC.

Foi usado $(NH_4)_2CO_3$ (Merck) na forma de solução (50 mmol $L^{-1}$) como solução absorvedora dos halogênios, quando a MIC foi empregada.

Foram usados como auxiliares na combustão da alumina, quando a MIC foi empregada, grafite grau espectroscópio (Merck), ágar (Merck) e celulose microcristalina (Galena, http://www.galena.com.br, Brasil).

Para avaliar a etapa de descontaminação de alguns materiais, foi utilizado álcool etílico absoluto P.A. (Vetec, http://vetecquimica.com.br, Brasil).

Foi utilizado um banho de ultra-som Odontobrás (Modelo Ultrasonic Cleaner 1440D - Série Evolution, http://www.odontobras.com, Brasil) com potência de 100 W e freqüência de 40 kHz. Este equipamento foi utilizado para a descontaminação de diversos materiais utilizados e, posteriormente, estes foram secos em capela de fluxo laminar (Veco do Brasil, Modelo CFLH 12, http://www.veco.com.br, Brasil).

Para a preparação da amostra por piroidrólise soluções de $(NH_4)_2CO_3$, $NH_4OH$ e $Na_2SO_3$ (Merck), foram utilizadas para coletar os halogênios.

Pentóxido de vanádio ($V_2O_5$) foi usado como acelerador no preparo da alumina por piroidrólise, obtido a partir do aquecimento de vanadato de amônio ($NH_4VO_3$) (Merck) entre 500 e 550 °C, durante 4 h. Foram, também, avaliados outros aceleradores como $WO_3$, $KH_2PO_4$, $SiO_2$, $K_2S_2O_8$ (Merck).

Para a determinação de halogênios por IC, foi utilizada uma solução de $Na_2CO_3$ 3,2 mmol $L^{-1}$ e $NaHCO_3$ 1,0 mmol $L^{-1}$ como fase móvel, com vazão de 0,7 mL $min^{-1}$. Ácido sulfúrico 5 mmol $L^{-1}$ foi utilizado para a regeneração da coluna supressora.

## 3.3. Outros materiais

Os materiais de quartzo (tubo e suporte) usados para o sistema da piroidrólise foram confeccionados no Laboratório de Hialotecnia do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

Um suporte de platina foi adaptada, a partir de um cadinho de platina danificado, para ser usado no sistema de piroidrólise.

Foi feita avaliação estatística dos dados em todas as etapas de otimização, usando-se o programa Graph Pad, Inc. (*Instat 2.1*). As médias dos resultados foram comparadas através do teste *Student* (*t*), ao nível de 95% de confiança. A comparação de três ou mais médias foi feita através da análise de variância (ANOVA), para o intervalo de confiança de 95%, com pós teste Tukey-Kramer.

## 3.4. Amostras

Para as etapas de otimização deste trabalho, foi empregada uma amostra de óxido de alumínio ácido, denominada “amostra 1” (granulometria 70 a 290 mesh, densidade 0,9 g $mL^{-1}$ e em solução a 10%, a 20 ºC, apresenta pH 4 - 5). O nome de óxido de alumínio ácido é devido à presença de ácidos ligados à estrutura do $Al_2O_3$, provenientes de uma etapa de lavagem com ácidos mediante a industrialização da alumina.[88]Também, foram testadas amostras de óxido de alumínio básico (que possuem grupos hidróxidos ligados à $Al_2O_3$) denominadas “amostras 2 e 3” (granulometria 70 a 290 mesh, densidade 0,9 g $mL^{-1}$ e em solução a 10%, a 20 ºC, apresenta pH 10). Todas as amostras foram adquiridas comercialmente.[88]

---

[88] Pavia, D. L., *et al*., *Introduction to organic laboratory technique – a microscale approach,* 3rd edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, USA, 1999, 773 p.

## 3.5. Espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite

Segundo trabalhos descritos na literatura,[36,37,128,138,140] o F pode ser determinado em diferentes amostras usando a GF MAS.

No presente trabalho, as mesmas condições otimizadas por Flores *et al.*[37] foram usadas para a determinação de F em alumina por GF MAS.

Foi usado um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite com corretor de deutério, uma lâmpada de cátodo oco de Pt, operando em 12 mA. O sinal medido no comprimento de onda de 227,5 nm foi usado. Alíquotas de 10 µL, contendo 2,5 µg de $Al^{3+}$ e 10 µg de $Ba^{2+}$, foram adicionadas na plataforma de grafite. Após uma etapa de resfriamento, a plataforma foi retirada do forno e as amostras foram pesadas diretamente nesta e introduzidas no tubo de grafite, sendo submetidas a um programa de aquecimento, conforme a Tabela 3.

---

[36] Fender, M. A., Butcher, D. J., *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 167-176.
[37] Flores, E. L. M., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 918-923.
[128] Tsunoda, K. I., *et al.*, *Anal. Chem.* 51 (1979) 2059-2061.
[138] Welz, B., *et al., High-resolution continuum source AAS*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2005, 302 p.
[140] Welz, B., Sperling, M., *Atomic absorption spectrometry*, Weinheim: Wiley-VHC, New York, 1999, 941 p.

**Tabela 3.** Programa de aquecimento usado para a determinação de F por GF MAS (adaptado de Flores *et al.*[37]).

| Etapa | Argônio (L $min^{-1}$) | Temperatura (°C) | Tempo (s) | Rampa (°C $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| Secagem (I) | 2 | 120 | 30 | 20 |
| Secagem (II) | 2 | 600 | 20 | 50 |
| Resfriamento | 2 | 25 | - | - |
| Pesagem da amostra | 2 | - | - | - |
| Pirólise | 2 | 800 | 60 | 60 |
| Auto zero | 0 | 800 | 6 | 0 |
| Vaporização | 0 | 2300 | 4 | 3000 |
| Limpeza | 2 | 2500 | 4 | 3000 |

As concentrações de F medidas por GF MAS são citadas no item 4.2. Estes valores foram comparados com aqueles obtidos mediante os diferentes métodos de preparo de amostra (fusão, extração dos halogênios em água, extração alcalina, MIC e piroidrólise) que serão citados posteriormente nos itens 4.3; 4.4; 4.5; 4.6 e 4.7, respectivamente.

## 3.6. Fusão

Foram avaliados procedimentos de fusão da alumina com dois fundentes $K_2S_2O_8$ e $Na_2B_4O_7.10H_2O$, sendo que os testes foram feitos fixando a massa de amostra e variando a massa de fundente.

Para a avaliação do procedimento da fusão de alumina com $K_2S_2O_8$, foram pesados 0,500 g de alumina, misturados com 10,000 g de $K_2S_2O_8$, transferidos para um cadinho de platina e aquecidos em forno tipo mufla a 500 °C durante 30 min. O resíduo da fusão foi solubilizado em $HNO_3$ 5% (v/v) e transferido para

[37] Flores, E. L. M., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 918-923.

um frasco de polipropileno de 50 mL. Foi feito também um teste adicional, onde foram pesados de 0,5 g de alumina e 25 g de $K_2S_2O_8$, transferidos para um cadinho de platina e aquecidos em forno tipo mufla a 500 °C durante 30 min. O resíduo após o resfriamento da fusão, também foi solubilizado em $HNO_3$ 5% (v/v) e transferido para um frasco de polipropileno de 50 mL.[64]

Para a avaliação do procedimento da fusão de alumina com $Na_2B_4O_7.10H_2O$, foram pesados 0,5 g de alumina e 10 g deste fundente, transferidos para um cadinho de platina e a mistura foi aquecida em forno tipo mufla a 1000 °C por 30 min. Em um outro teste, 0,5 g de alumina e 25 g de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ foram transferidos para um cadinho de platina e a mistura foi submetida ao aquecimento em forno forno tipo mufla a 1000 °C por 30 min. Após o procedimento de fusão, avaliou-se a possibilidade da determinação de Cl e F por IC, Cl, Br e I por ICP OES e por ICP-MS e F por potenciometria direta com ISE das amostras.

### 3.7. Extração dos halogênios em água

De acordo com a literatura,[89] a extração de cloretos de algumas substâncias inorgânicas pode ser feita em água. Dessa forma, no presente trabalhos, foram feitos testes de extração de halogênios da alumina em água. Para isso, cerca de 1 g de amostra foi pesado e transferido para um frasco de polipropileno e a este foi adicionado 20 mL de água desionizada. A mistura foi agitada por 30 min e deixada em repouso por 24 h. Após, foi feita a determinação dos halogênios por IC e ICP-MS.

A extração dos halogênios da alumina em água também foi avaliada usando aquecimento da mistura por radiação micro-ondas. Para isto, foram preparadas 9 amostras de alumina (número máximo de copos permitido no forno,

---

[64] Krug, F. J., (Ed), Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.
[89] Pavlík, V., *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 895-906.

uma vez que um dos espaços do rotor é utilizado para o sensor de pressão) cada uma contendo 1 g; as quais foram transferidas para copos de PTFE-PFA e a estes foram adicionado 8 mL de água desionizada. Os copos foram fechados e inseridos num forno de micro-ondas. Em seguida, foi aplicado o programa de aquecimento, conforme descrito na Tabela 4.

**Tabela 4.** Programa de temperatura do forno de micro-ondas utilizado no preparo das amostras de alumina.[78]

| Etapa | Potência (W) | Pressão (bar) | Temperatura (°C) | Tempo (min) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1000 | 30 | 150 | 10 |
| 2 | 1000 | 30 | 180 | 20 |

Após a execução do programa de aquecimento do forno de micro-ondas, as amostras foram transferidas para frascos graduados de polipropileno e o volume aferido a 20 mL. Em seguida a mistura foi centrifugada para posterior determinação dos halogênios por IC e ICP-MS.

## 3.8. Extração alcalina

Para a extração alcalina, foram preparadas 9 amostras de alumina (número máximo de copos permitido no forno, uma vez que um dos espaços do rotor é utilizado para o sensor de pressão) cada uma contendo 1 g; as quais foram transferidas para copos de PTFE-PFA, próprios para o uso em fornos de micro-ondas. Foram adicionados 8 mL de solução de NaOH 1,0 mol $L^{-1}$ nos frascos e, em seguida, estes foram fechados e acondicionados dentro do forno. Após, foi aplicado o programa de aquecimento conforme mostrado na Tabela 4.

[78] Milestone-ETHOS 1, Itália, 2009.

Além da extração alcalina com NaOH, foi avaliado o uso de $(NH_4)_2CO_3$, variando-se as concentrações de 0,10 a 1,00 mol $L^{-1}$, usando as mesmas condições de operação do equipamento citadas anteriormente.

Após a execução do programa de aquecimento, as amostras foram transferidas para frascos graduados de polipropileno, aferidas a 20 mL e centrifugadas. A determinação da concentração dos halogênios foi feita por diferentes técnicas.

## 3.9. Combustão iniciada por micro-ondas

A MIC é um método recente de preparo de amostra,[7] inicialmente desenvolvido para o preparo de produtos famacêuticos para posterior determinação de metais. No entanto, trabalhos recentes descrevem aplicações para diferentes tipos de amostras orgânicas e posterior determinação de halogênios.[38,39,92,93]

É importante ressaltar que, como todos os outros métodos de preparo de amostra, necessita-se de uma etapa de descontaminação dos copos e outras vidrarias usadas para evitar e/ou diminuir o risco de contaminação. No entanto, Pereira[91] verificou a necessidade de descontaminar mais de uma vez os copos de quartzo do sistema de MIC quando foram usados para a decomposição de petróleo extrapesado, coque e resíduos de vácuo para posterior determinação de cloreto. Com uma etapa de descontaminação, foi observado que os valores do branco eram relativamente altos para todas as soluções absorvedoras utilizadas. Ainda, foi verificada a necessidade de descontaminação dos papéis filtro,

---

[7] Barin, J. S., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, 2003, 110 p.
[38] Flores, E. M. M., *et al.*, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.
[39] Flores, E. M. M., *et al.*, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.
[92] Pereira, J. S. F., *et al.*, *J. Chromatogr. A* 1213 (2008) 249-252.
[93] Pereira, J. S. F., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.
[91] Pereira, J. S. F., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007, 130 p.

utilizados na base do suporte de quartzo para a adição de $NH_4NO_3$ no procedimento de combustão, em etanol.

Desse modo, neste trabalho, para a descontaminção dos copos, foram adicionados 6 mL de $HNO_3$ concentrado em cada copo de quartzo, contendo os suportes de quartzo. Estes foram descontaminados através de um programa de aquecimento no forno de micro-ondas, constituído de uma etapa de 10 min, a 1000 W de potência, seguindo-se 20 min para o arrefecimento. Esse processo de descontaminação foi repetido mais duas vezes com 6 mL de água purificada. Ao término de cada programa, os frascos e os suportes foram lavados com água purificada.

Para a descontaminação dos papéis filtro, estes foram transferidos para um béquer contendo em álcool etílico absoluto. O recipiente foi colocado em um banho de ultra-som e submetido a um programa de 60 min. Após, os papéis filtro foram imersos em água purificada, e o recipiente contendo o material foi submetido novamente em um programa de ultra-som de 60 min. Após, os papéis filtro foram lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar.

Para testes mediante a MIC, no presente trabalho, após a descontaminação dos materiais, foram avaliadas grafite, ágar e celulose microcristalina como auxiliares de combustão para misturar com a alumina.

Para isto, comprimidos contendo 0,5 g de grafite, ágar e celulose microcristalina, com 13 mm de diâmetro, foram feitos empregando uma prensa hidráulica. Em seguida, cada comprimido foi colocado sobre um suporte de quartzo contendo papel filtro com 50 µL de solução de $NH_4NO_3$ 6 mol $L^{-1}$ e introduzido num frasco também de quartzo, este contendo uma solução de 6 mL de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, utilizada como solução absorvedora. O sistema foi pressurizado com $O_2$ a 20 bar. Em seguida, os copos foram posicionados dentro de um rotor colocado no forno de micro-ondas e, em seguida, aplicado o programa de aquecimento,[91] mostrado na Tabela 5.

---

[91] Pereira, J. S. F., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007, 130 p.

**Tabela 5.** Programa com refluxo de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por MIC (adaptado de Pereira[91]).

| Etapa | Exaustão | Potência (W) | Tempo de permanência (min) | Tempo de rampa |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Fan 1 | 1400 | 5 | - |
| 2 | Fan 2* | 0 | 20 | - |

Taxa de aumento de pressão: 3,0 bar $s^{-1}$, temperatura máxima: 280 ºC e pressão máxima: 80 bar;
***** etapa de resfriamento.

Cabe ressaltar que o programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por MIC pode ser feito com e sem refluxo.[91,93] Para assegurar boa recuperação dos analitos, de acordo com trabalho feito por Pereira,[91] optou-se em aplicar o programa de aquecimento com refluxo.

Após o procedimento da MIC, as amostras foram transferidas para frascos de polipropileno, para posterior determinação dos halogênios.

Durante o desenvolvimento do trabalho, houve a necessidade de descontaminar a celulose microcristalina. Para isto, foram pesados 20 g de celulose microcristalina e transferidos para um béquer de borossilicato, e a este foi adicionado 40 mL de álcool etílico absoluto. A mistura foi mantida sob aquecimento por 12 h (a 100 °C em chapa de aquecimento). Após, o álcool etílico foi descartado e a celulose foi lavada com água purificada por quatro vezes. Posteriormente, foram adicionados ao béquer contendo a celulose, 40 mL de agua purificada e, novamente, o recipiente foi aquecido (a 100 °C em chapa de aquecimento) pelo mesmo tempo. A secagem da celulose foi feita em estufa, a 100 °C.

Mediante a verificação do auxiliar de combustão mais adequado para a MIC em alumina, foram feitos comprimidos contendo misturas de alumina e

[91] Pereira, J. S. F., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria-RS, 2007, 130 p.
[93] Pereira, J. S. F., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.

auxiliar com um total de, no máximo, 1 g em massa. Os comprimidos foram inseridos dentro dos frascos de quartzo e submetidos ao procedimento da MIC.

Após a determinação de Br, Cl, F e I nos comprimidos do auxiliar de combustão e da alumina, por diferentes técnicas de determinação, iniciou-se um estudo de massa de auxiliar de combustão e de alumina. Para isto, foram feitos comprimidos, nos quais foi fixada a massa de auxiliar de combustão em 0,5 g e foi variada a massa de alumina entre 0,1 a 0,5 g.

Dessa forma, foram feitos comprimidos de até 1,000 g contendo misturas de amostra e auxiliar (0,5 g + 0,5 g, respectivamente) e submetidos a MIC, seguindo o procedimento do preparo de amostra descrito anteriormente, bem como, usando o programa de aquecimento do forno mostrado na Tabela 5.

A determinação dos halogênios foi feita por IC para Br, Cl, F e I, por ICP-MS para Br, Cl, e I e por potenciometria direta com ISE para F. Para avaliar a exatidão do método, os resultados foram comparados com os resultados obtidos por extração dos halogênios em água, extração alcalina, piroidrólise, GF MAS e por NAA.

## 3.10. Sistema de piroidrólise

O sistema de piroidrólise usado foi adaptado daquele utilizado por Antes *et al.*[5], e o procedimento aplicado para este método foi baseado em trabalhos desenvolvidos anteriormente.[4,5,29,30,121]

Foi feita a pesagem de 0,2 g da amostra no suporte de quartzo de 6,5 cm de comprimento e 0,5 cm d.i. e com o auxílio de uma pinça e uma haste metálica,

---

[5] Antes, F. G., *et al*., *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[4] Antes, F. G., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 114 p.
[29] Dressler, V. L., *et al., Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
[30] Dressler, V. L., *et al*., *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 334-338.
[121] Taflick, T., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2006, 72 p.

o suporte de quartzo foi introduzido no tubo de quartzo, posicionado dentro do forno de aquecimento eletrotérmico.

Um frasco contendo 5 mL de solução absorvedora foi conectado à saída do condensador e a vazão do ar comprimido foi ajustada. A seguir, iniciou-se o aquecimento do forno e do gerador de vapor d´água.

Testes iniciais foram feitos de com as condições de operação previamente estabelecidas,[4,5] com 10 min de reação, temperatura do tubo a 1000 °C e vazão de ar comprimido de 0,2 L $min^{-1}$. O sistema de aquecimento foi desligado e o frasco contendo a solução absorvedora com os produtos da decomposição foi removido. A solução foi transferida para um frasco de polipropileno e aferida a 20 mL. Após, foi feita a determinação dos analitos por IC e ICP-MS.

Para evitar refluxo de gotas d´água no tubo de quartzo, uma câmara de vidro foi colocada entre o reator e o sistema de aquecimento da água. Ainda, um termopar foi colocado entre o forno e o tubo de quartzo para a medição da temperatura do sistema de piroidrólise.

As conexões entre as partes do sistema foram feitas com tubos de PTFE (C). Um fluxômetro foi utilizado para controlar a vazão do gás e a quantidade de vapor d´água gerado.

Para fins ilustrativos, a Figura 7 mostra uma foto do sistema de piroidrólise, e execução de um experimento, a 980 °C, sendo destacado ao lado, a parte interna do reator, onde o tubo de quartzo está inserido no forno com aquecimento eletrotérmico.

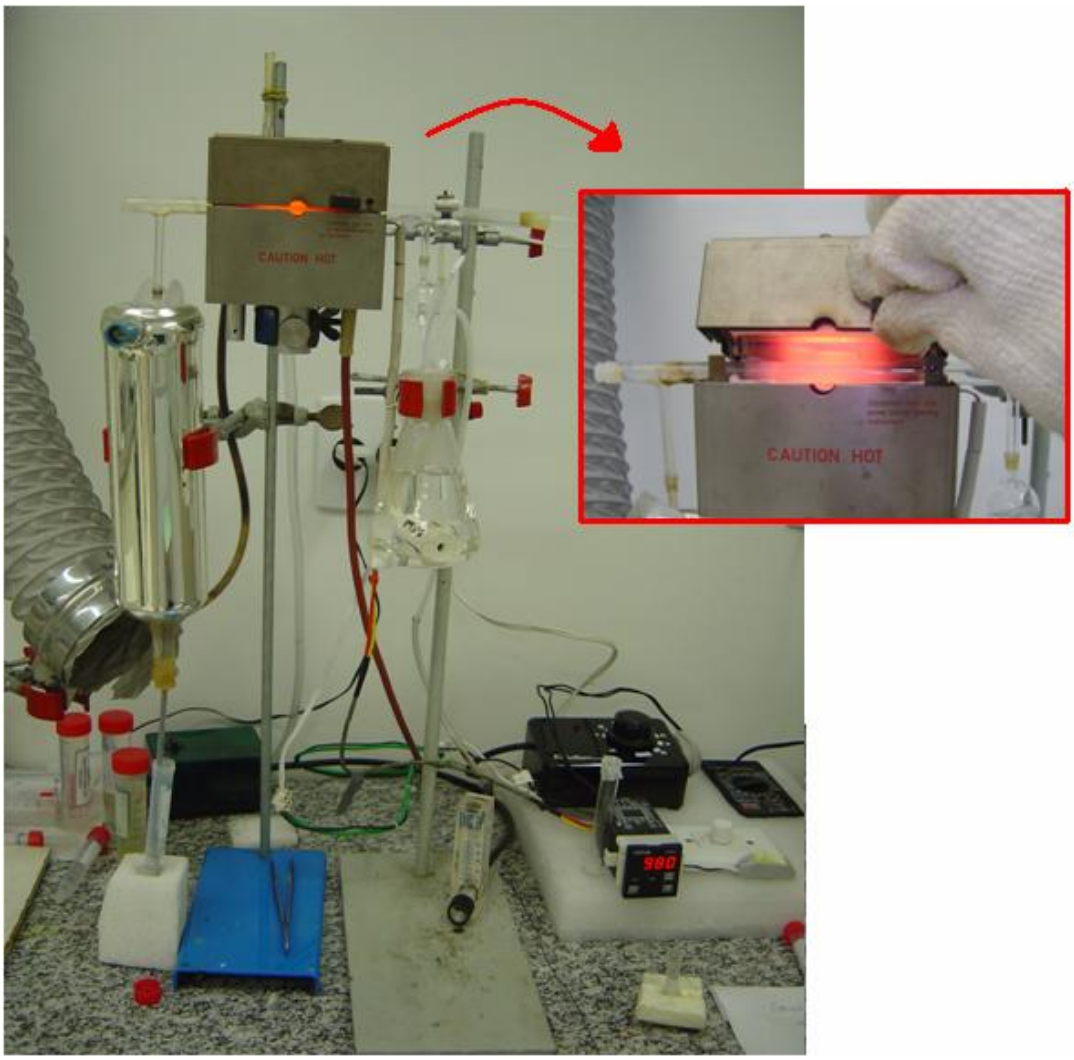


**Figura 7**. Sistema de piroidrólise em execução de procedimento de preparo de amostra.

Após cada experimento por piroidrólise, o forno com aquecimento eletrotérmico foi arrefecido até temperatura inferior a 100 °C. Esta etapa foi necessária para evitar a projeção da amostra de alumina ao ser colocada ou retirada do tubo de quartzo. Para tornar essa etapa mais rápida, ar comprimido foi introduzido no forno.

Para os estudos dos parâmetros operacionais da piroidrólise, foram avaliados: tipos de solução absorvedora, temperatura do reator, tempo de aquecimento, vazão de ar dentro do tubo de quartzo, uso de acelerador e massa de amostra. Cabe destacar que para cada parâmetro avaliado, as soluções absorvedoras contendo os halogênios foram transferidas para frascos de

polipropileno, aferidas a 20 mL e a determinação dos analitos foi feita por diferentes técnicas.

### 3.10.1. Escolha da solução absorvedora

Para avaliar a absorção dos halogênios, o tubo de quartzo contendo as amostras foi submetido ao aquecimento até a temperatura de 1000 °C, e foi estabelecido 10 min de reação, a partir do instante em que foi atingida esta temperatura. Foram avaliadas soluções de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, $NH_4OH$ 50 mmol $L^{-1}$, $Na_2SO_3$ 0,4 mmol $L^{-1}$ e água pura. Um teste adicional foi feito sem o uso de solução absorvedora. Neste estudo, a escolha da melhor solução absorvedora foi aquela em que houve maior absorção de Cl, Br, F e I. Adicionalmente, foi feita a determinação do pH das soluções, antes e após a decomposição da amostra.

### 3.10.2. Avaliação da temperatura de liberação dos halogênios

A temperatura em que ocorre a liberação dos halogênios foi avaliada em um intervalo de 550 a 1050 °C, utilizando-se cerca de 500 mg de alumina. Para estes testes, foi utilizada a solução absorvedora escolhida conforme o item 3.10.1. Para este estudo, o tempo de reação foi limitado em 10 min, de acordo com trabalhos anteriores.[5,29]

### 3.10.3. Avaliação do tempo de aquecimento do reator

O tempo de aquecimento do reator foi avaliado no intervalo de 2,5 a 20 min, usando a temperatura do tubo previamenente escolhida. Para isso, foi estabelecido como tempo zero o momento em que a temperatura desejada foi atingida.

---

[5] Antes, F. G., *et al*., *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164. Dressler, V. L., *et al., Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
[29] Dressler, V. L., *et al., Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.

### 3.10.4. Avaliação da vazão de ar comprimido

Após estudos dos parâmetros anteriormente citados, avaliou-se a vazão de ar comprimido necessária para auxiliar na decomposição das amostras. A vazão foi variada entre 0,1 e 0,8 L $min^{-1}$.

### 3.10.5. Avaliação do uso de acelerador para a liberação de Br, Cl, F e I

O uso de aceleradores também foi avaliado para auxiliar a liberação dos halogênios. Dessa forma, foram testados $V_2O_5$, $SiO_2$, $WO_3$, $KH_2PO_4$ e $K_2S_2O_8$.

### 3.10.6. Avaliação da massa de amostra

Foi avaliada a massa de amostra numa faixa entre 0,1 e 0,6 g de alumina, utilizando a solução absorvedora, o tempo de aquecimento, a temperatura e a vazão de ar comprimido previamente escolhidos.

## 3.11. Comparação dos resultados obtidos pelos diferentes métodos de preparo de amostra

A comparação dos resultados de Br, Cl, F e I, em alumina, foi feita após a aplicação dos diferentes métodos de preparo de amostra em alumina e posterior determinação dos halogênios por diferentes técnicas. Os valores da concentração de Cl foram comparados com os resultados obtidos por NAA e os resultados da concentração de F foram comparados com os resultados obtidos por GF MAS.

Na Figura 8 é mostrado um fluxograma com os métodos de preparo das amostras de alumina ácida e básica utilizados neste trabalho para posterior determinação de Br, Cl, F e I em alumina.

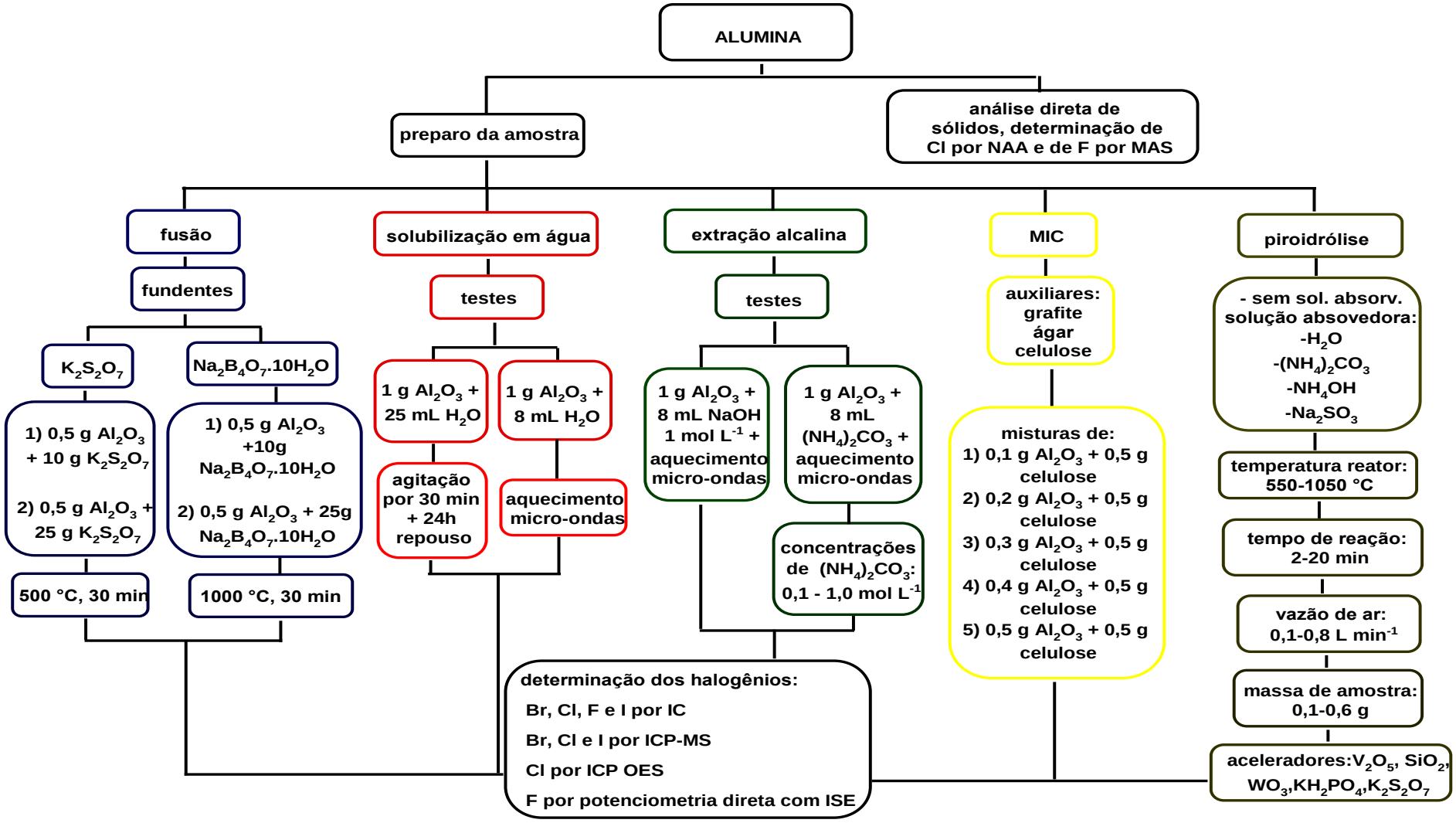


**Figura 8**. Fluxograma dos métodos de preparo de amostra para posterior determinação de halogênios em alumina.

# 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tendo em vista a indisponibilidade de CRM´s de alumina, foram avaliados métodos de preparo de amostra: fusão, a extração dos halogênios em água com e sem aquecimento por micro-ondas, extração alcalina com aquecimento por micro-ondas, além do emprego da MIC e da piroidrólise para posterior determinação de Br, Cl, F e I por diferentes técnicas de determinação, como IC, potenciometria direta com ISE, ICP OES e ICP-MS.

A concentração de Cl e F também foi determinada por análise direta de sólidos: a determinação de Cl foi feita por NAA e a de F foi feita por GF MAS. Com isso, foi possível avaliar a exatidão dos resultados e verificar quais métodos de preparo de amostra são os mais adequados para a determinação de halogênios em alumina.

## 4.1. Determinação de Cl por análise por ativação neutrônica

Conforme descrito no item 3.1, as amostras foi feita a determinação de Cl por NAA. A concentração de Cl na alumina encontrada na amostra 1 foi 4182 ± 199 µg $g^{-1}$ e na amostra 2 foi 213 ± 15 µg $g^{-1}$. A amostra 3 não foi enviada para análise. Estes resultados foram comparados estatisticamente com os resultados da concentração de Cl obtidos mediante os diferentes métodos de preparo de amostra desenvolvidos neste trabalho, que serão descritos posteriormente a partir do item 4.3.

## 4.2. Determinação de F por absorção molecular com vaporização em forno de grafite

Conforme o item 3.5.1, a determinação da concentração de F nas amostras de alumina, foi feita segundo o programa de aquecimento descrito na Tabela 3. Da mesma maneira que Flores *et al.,*[37] no presente trabalho, também foi necessária a adição de $Al^{3+}$ e de $Ba^{2+}$ na amostra, para que o alumínio reagisse com o F para a formação de AlF. Porém, foi observado que essa técnica teve como limitação quantidade de massa máxima de amostra possível de ser introduzida no atomizador, até 0,25 mg, em vista do elevado sinal de fundo, provavelmente devido à presença de Al, $Al_2$ e $Al_2O$ gasosos, os quais são produtos formados concomitantemente à formação de AlF a altas temperaturas.[25] A Figura 9 mostra o sinal de AlF obtido com 0,24 mg de alumina.

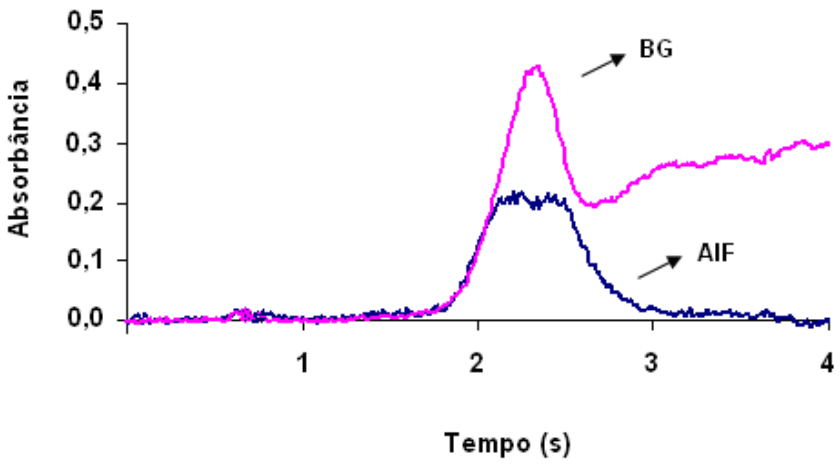


**Figura 9**. Sinal de AlF e sinal de fundo de 0,24 mg de alumina. Massa de $Al^{3+}$ e de $Ba^{2+}$: 2,5 µg e 10 µg, respectivamente. Temperatura de pirólise e de vaporização: 800 °C e 2300 °C, respectivamente.

Os valores da concentração de F determinados por GF MAS nas amostras 1, 2 e 3 de alumina foram, respectivamente, 101 ± 2 µg $g^{-1}$; 94 ± 6 µg $g^{-1}$ e < 7 µg $g^{-1}$. Estes resultados foram comparados com os valores da concentração

[37] Flores, E. L. M., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 918-923.
[25] Dittrich, K., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 349-363.

de F determinados por IC e por potenciometria direta com ISE, após os diferentes métodos de preparo que serão descritos nos itens seguintes.

## 4.3. Decomposição por fusão

Alguns trabalhos encontrados na literatura citam a utilização da fusão como método para decomposição de materiais inorgânicos.[3,64,68] No presente trabalho foi usado inicialmente $K_2S_2O_8$ como fundente da alumina.[64] No entanto, após a fusão de misturas contendo 0,5 g de alumina na presença de 10 g de $K_2S_2O_8$ ou 0,5 g de alumina na presença de 25 g de $K_2S_2O_8$, conforme o item 3.6, e subsequente adição de $HNO_3$ 5% (v/v), observou-se material em suspensão na solução obtida da amostra.

Tentou-se centrifugar as amostras para coletar o sobrenadante e determinar os analitos por ICP OES, ICP-MS, IC e por potenciometria direta com ISE. Porém, o material em suspensão não sedimentou, tornando-se inviável a introdução destas amostras nos equipamentos.

Do mesmo modo, avaliou-se a fusão usando-se uma mistura de alumina e $Na_2B_4O_7.10H_2O$ e com misturas de 0,5 g de alumina na presença de 10 g de fundente ou 0,5 g de alumina na presença de 25 g de fundente, com aquecimento a 1000 °C por 30 min. Contudo, ao final da decomposição, foi também observado material em em suspensão na solução, não sendo possível determinar os halogênios pelas técnicas analíticas citadas anteriormente.

Por mais que existam trabalhos descritos na literatura evidenciando o uso da fusão para decompor cerâmicas,[64] no presente trabalho, sob as condições citadas anteriormente de amostra e fundente, este método não foi adequado para a decomposição da alumina. A ineficácia da fusão na decomposição de cerâmicas

---

[3] Anderson, R., *Sample pretreatment and separation,* Chichester, John Wiley, 1991, 632 p.
[64] Krug, F. J., (Ed), Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.
[68] Mann, S., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 975-979.
[64] Krug, F. J., (Ed), Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.

já foi descrita em outros trabalhos,[71,99] bem como, foram observados problemas de contaminação, para a determinação de halogênios.

Por isso, foram desenvolvidos ou avaliados outros métodos de preparo de alumina para a determinação de halogênios: extração dos halogênios em água com e sem aquecimento por micro-ondas, extração alcalina usando aquecimento com micro-ondas, MIC e piroidrólise.

## 4.4. Extração dos halogênios em água

Após avaliar a extração dos halogênios em água, de acordo com o item 3.7, as amostras de alumina foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas e o volume da mistura aferido a 20 mL. Por apresentar suspensão de material, as misturas foram centrifugadas e o sobrenadante foi analisado por IC (para a determinação da concentração de Cl e F) e de ICP-MS (para a determinação da concentração de Br e I). Não foi possível a determinação de Br e I por IC, pois a concentração destes analitos está abaixo do LOD (< 14 µg $g^{-1}$ para Br e < 9 µg $g^{-1}$ para I), sendo que o LOD para Br e I por IC foi calculado através do método de regressão linear da curva.[23,103]

Da mesma maneira, após a extração dos halogênios em água com aquecimento por micro-ondas, conforme o programa de aquecimento descrito na Tabela 4, as misturas foram transferidas para frascos de polipropileno, aferidas a 20 mL, centrifugadas e em seguida foi feita a determinação da concentração de Cl e F por IC, e de Br e I por ICP-MS.

---

[71] Merten, D., *et al*., *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1093-1098.
[99] Prichard, E., MacKay, G. M., Points, J., (Eds), *Trace analysis: a structured approach to obtaining reliable results,* Cambrigde, 1996, 404 p.
[23] Collins, C. H., Braga, G. L., Bonato, P. S., *Fundamentos de cromatografia*, Ed. UNICAMP, Campinas, 2006, 452 p.
[103] Ribani, M., Collins, C. H., Bottoli, C. B. G., J. *Chromatogr. A*1165 (2006) 201-205.

## 4.5. Extração alcalina

Além da fusão, extração dos halogênios em água com e sem aquecimento, alguns trabalhos descrevem o uso da extração alcalina para posterior determinação de halogênios em cerâmicas.[13,114]

Neste trabalho, as amostras foram pesadas (1 g) e transferidas para copos de PTFE-PFA. Adicionaram-se 8 mL de uma solução de NaOH 1 mol $L^{-1}$ nos frascos que foram, após, fechados e inseridos dentro do forno de micro-ondas. Após, foi aplicado o programa de aquecimento, de acordo com a Tabela 4. Em seguida, as soluções foram transferidas para frascos de polipropileno e o volume aferido a 20 mL. Nos frascos, foi observada a existência de partículas em suspensão, porém com um procedimento de centrifugação foi possível a separação deste material. Dessa forma, os extratos foram analisados por ICP OES para a determinação de Cl, Br e I. Porém, mesmo diluindo-se 100 vezes as soluções das amostras, não foi possível a determinação de halogênios devido à presença de sódio na solução, causando interferências nas determinações. Segundo a literatura, a presença de $Na^+$ no plasma pode alterar as propriedades do mesmo, suprimindo a intensidade de emissão de diversos elementos que tenham potencial de ionização mais elevado, como, por exemplo, os halogênios.[57]

Dessa forma, testou-se a extração alcalina com $(NH_4)_2CO_3$ 1 mol $L^{-1}$, seguindo as mesmas condições de aquecimento usadas para a extração alcalina com NaOH.

A concentração de Br, Cl, F e I também foi determinada por IC e por ICP OES. Porém, a concentração de Br e I em alumina estão abaixo do LOD, tanto por IC (< 14 µg $g^{-1}$ para o Br e < 9 µg $g^{-1}$ para I), quanto por ICP OES (< 4 µg $g^{-1}$ para Br e < 0,7 µg $g^{-1}$ para I). Assim, a técnica de ICP-MS foi utilizada para determinar Br e I nesta amostra.

---

[13] Bock, R., A handbook of decomposition methods in analytical chemistry, Wiley: New York, 1979, 444 p.
[114] Singh, R. P., *et al.*, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1924-1927.
[57] Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry,* Blackie, New York, USA, 1992, 380 p.

Após a determinação dos analitos, na amostra 1, os resultados obtidos mediante os diferentes métodos foram comparados, como mostra a Figura 10.

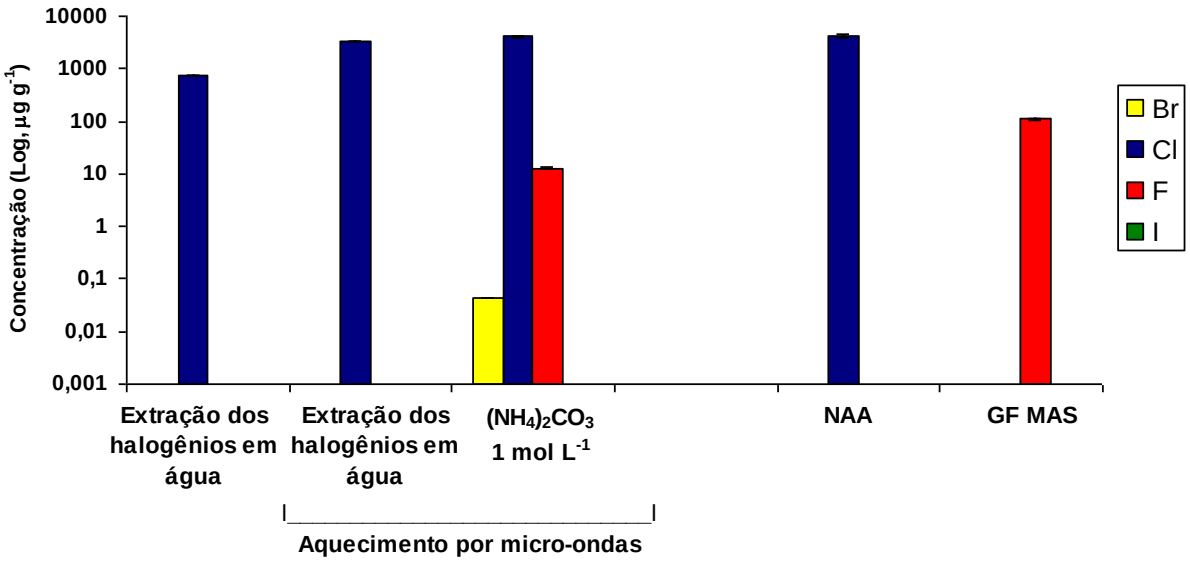


**Figura 10**. Concentração dos elementos em alumina após diferentes métodos de preparo de amostra. Massa de amostra: 1 g (n = 4).

De acordo com a Figura 10 e por análise estatística (teste ANOVA), quando foi usado o método de extração dos halogênios em água, sem aquecimento por micro-ondas, houve somente a extração de Cl em alumina. Mesmo assim, de acordo com a concentração obtida deste halogênio por IC, a extração não foi eficiente, em relação aos valores obtidos por NAA. Quando se utilizou o método de extração dos halogênios em água e aquecimento por micro-ondas, houve um aumento na extração de Cl. Ademais, quando se utilizou um meio alcalino e aquecimento por micro-ondas, verificou-se a extração de Br e F, o que não foi possível nos dois testes inciais usando água como solução absorvedora. Foi verificado que não houve diferença significativa entre a concentração de Cl após extração alcalina e por NAA. Dessa forma, pode-se afirmar houve a extração efetiva de Cl em alumina mediante extração alcalina com $(NH_4)_2CO_3$ e aquecimento por micro-ondas. Não foi possível a extração do I em nenhum dos testes avaliados anteriormente. Para melhor análise dos

resultados, no Anexo é mostrada a Tabela A-1 contendo os resultados da concentração dos halogênios extraídos após os três testes avaliados.

Outro fator importante de se considerar, tanto na extração dos halogênios em água quanto na extração alcalina de halogênios, em alumina, é o pH da solução, pois em pH ácido, pode ocorrer a volatilização dos halogênios.[94] Como haviam amostras de alumina ácida no presente trabalho, foi verificado o pH das soluções iniciais e finais, quando da extração dos halogênios em água e extração alcalina. Assim, foi verificado que na extração dos halogênios em água (no caso da alumina ácida), o pH da solução inicial era 7,00 e após a extração dos halogênios, a solução ficou ácida (pH 5,00). Na extração dos halogênios em água com aquecimento por micro-ondas o pH da solução era 7,00 e após a aplicação do método, o pH da solução foi 4,00. No caso da extração alcalina com $(NH_4)_2CO_3$ 1 mol $L^{-1}$ a solução permaneceu alcalina (pH inicial: 13,00 e pH final: 10,50). Como o esperado, para amostras de alumina básica, a solução permaneceu alcalina em todos os testes (pH inicial: 13,00 e pH final 11,50). Fazendo-se a extração com $(NH_4)_2CO_3$ 1 mol $L^{-1}$ o pH da solução permaneceu alcalino para todos os tipos de amostra, e assim foi feito um estudo para verificar a concentração adequada de carbonato de amônio para a extração de Br, Cl e F em alumina.

Para isso, as amostras de alumina ácida foram pesadas (1 g), transferidas para copos de PTFE-PFA e foi aplicado, novamente, o mesmo procedimento de extração descrito no item 3.8. Porém variou-se a concentração da solução de $(NH_4)_2CO_3$, sendo 0,10; 0,25; 0,50 e 1,00 mol $L^{-1}$, conforme os resultados mostrados na Figura 11.

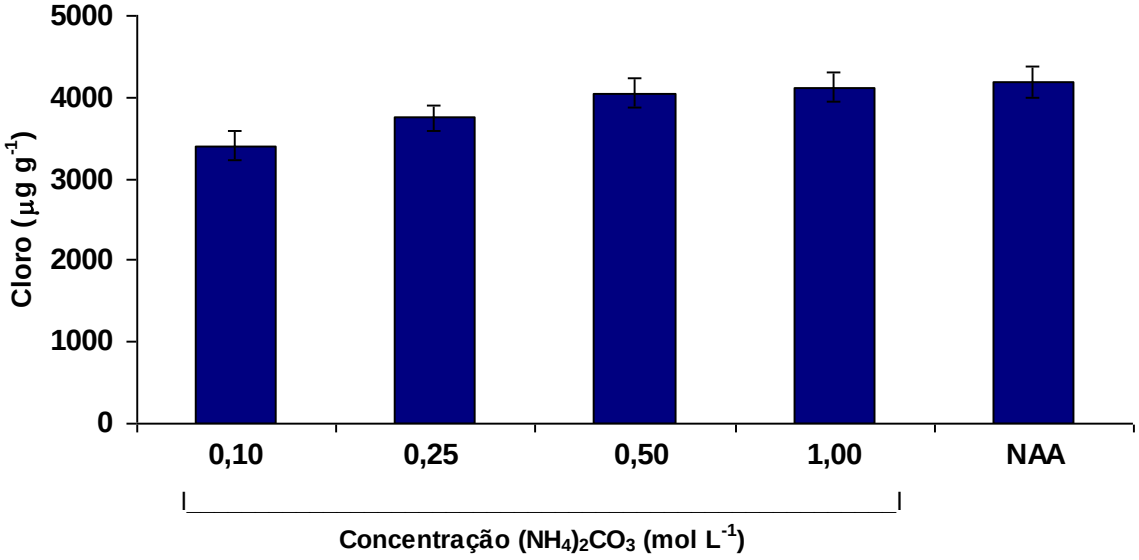


**Figura 11**. Extração alcalina de Cl em alumina em função da concentração de $(NH_4)_2CO_3$. Massa de amostra: 1 g (n = 4).

De acordo com a Figura 11 e por análise estatística (ANOVA), pode-se verificar que, para $(NH_4)_2CO_3$ 0,5 mol $L^{-1}$ e concentrações maiores que esta, não se observa diferença entre a concentração de Cl determinada por IC e por NAA. Para melhor análise dos resultados são mostrados em Anexo, na Tabela A-2, os valores das médias e SD da concentração de Cl. Da mesma maneira, foram feitos testes para encontrar a melhor concentração de $(NH_4)_2CO_3$ para a determinação da concentração de F em alumina. As mesmas amostras preparadas para a determinação de Cl foram usadas para estes testes. A Figura 12 mostra os resultados da concentração de F.

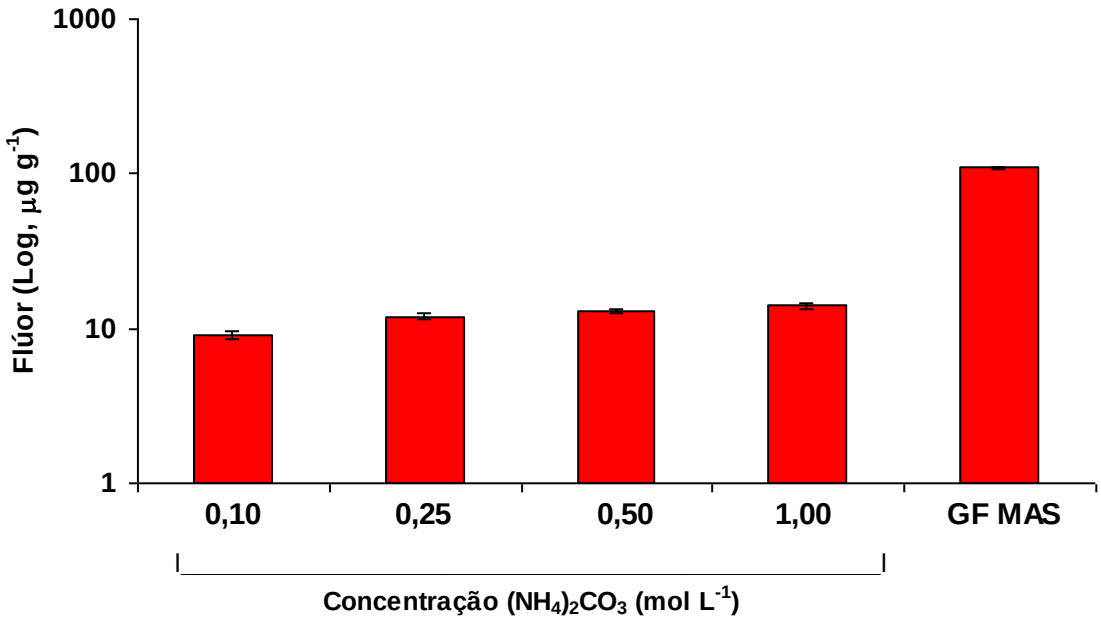


**Figura 12**. Extração alcalina de F em alumina em função da concentração de $(NH_4)_2CO_3$. Massa de amostra: 1 g (n = 4).

Como pode ser visto na Figura 12, foi possível liberar em torno de 10% do F da alumina por extração alcalina, em relação à concentração de F medida por GF MAS. Pode-se verificar que, mesmo aumentando-se a concentração de $(NH_4)_2CO_3$, não houve um aumento da concentração de F. Provavelmente, não houve aquecimento suficiente para a liberação total do F da alumina. Assim, a extração alcalina não foi considerada adequada para posterior determinação de F neste material. Em Anexo, na Tabela A-3, são apresentados os valores das médias e SD da concentração de F mostrados no gráfico da Figura 12.

Após a determinação da concentração de Cl e F, em alumina, foi determinada a concentração de Br em alumina por ICP-MS nas mesmas soluções usadas para as determinações de Cl e F. A Figura 13 mostra os resultados da concentração de Br encontrada em alumina, após extração alcalina com $(NH_4)_2CO_3$ em diferentes concentrações.

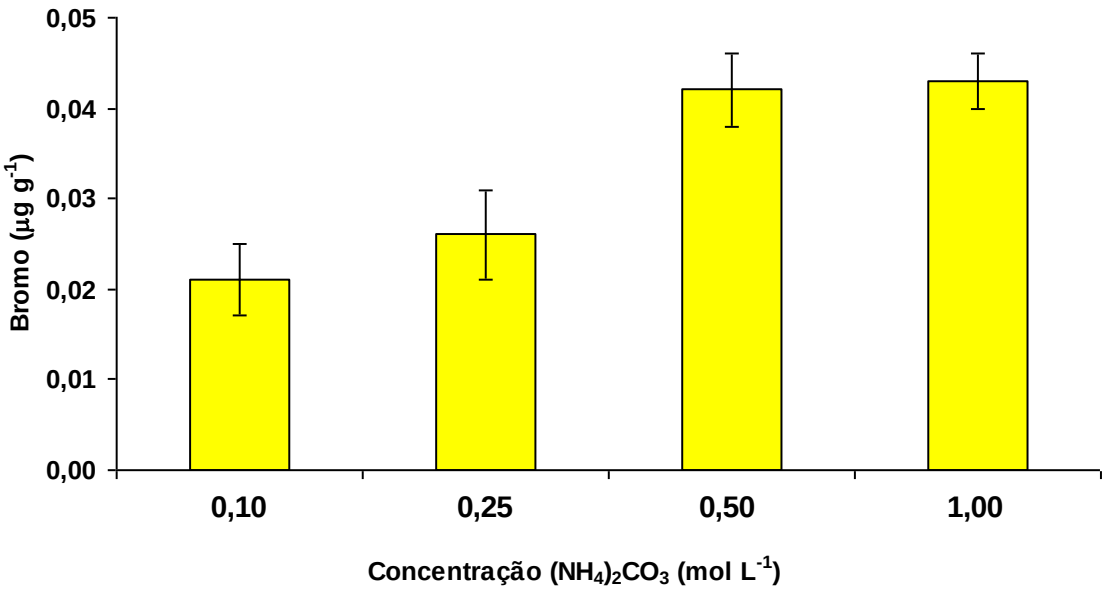


**Figura 13**. Extração alcalina de Br em alumina em função da concentração de $(NH_4)_2CO_3$. Massa de amostra: 1 g (n = 4).

Como pode ser observado na Figura 13, para concentração de $(NH_4)_2CO_3$ 0,5 ou 1 mol $L^{-1}$, os valores para concentração de Br foram superiores aos obtidos com outras concentrações. Para melhor visualização dos resultados para Br são mostradas as médias e SD das concentrações de Br após o estudo do uso de $(NH_4)_2CO_3$ em diferentes concentrações como solução extratora em Anexo na Tabela A-4.

Comparando os resultados obtidos de Br e Cl (Figura 13 e 12, respectivamente), a concentração de $(NH_4)_2CO_3$ adequada foi 0,5 mol $L^{-1}$ para a extração de Br e Cl em alumina por extração alcalina, sendo escolhida para este fim.

## 4.6. Combustão iniciada por micro-ondas

Para a MIC, as condições de operação utilizadas (potência do equipamento de micro-ondas, tempo de irradiação, etapa de refluxo, tipo de iniciador da

combustão e concentração e tipo de solução absorvedora), foram aquelas recomendadas em trabalhos anteriores.[39,92,93]

Como não foram encontrados na literatura trabalhos a respeito do uso da MIC para decompor materiais cerâmicos, foi necessário avaliar o uso de um material orgânico que, quando misturado com a alumina, auxiliasse na liberação dos halogênios. Este material deve, preferencialmente, ter baixa concentração de halogênios.

Alguns trabalhos, já usaram algum tipo de auxiliar de combustão, como a grafite[52] e a celulose microcristalina[95] para amostras biológicas e para solo, respectivamente, para a determinação de elementos traço por ICP-MS após volatilização empregando MIC. Dessa forma, no presente trabalho, comprimidos de celulose, grafite e ágar (com massa de 0,5 g) foram feitos e colocados em suportes de quartzo, conforme descrito no item 3.9. Após a combustão através da MIC, as soluções absorvedoras foram coletadas em frascos de polipropileno, o volume foi aferido a 20 mL e em seguida foi feita a determinação de Cl por ICP OES.

Após a combustão dos materiais por MIC, as concentrações de Cl encontradas na grafite e no ágar foram de $49 \pm 6$ e $820 \pm 86$ $\mu g\ g^{-1}$, respectivamente. Dessa forma, estas substâncias não seriam viáveis como auxiliares na combustão por apresentarem concentrações relativamente altas de Cl.

Já a concentração de Cl na celulose microcristalina determinada por ICP OES foi menor que o LOD ($< 10\ \mu g\ g^{-1}$). Sendo assim, determinou-se a concentração dos outros halogênios na celulose, sendo também as concentrações de Br e I foram determinadas por ICP-MS e a de F por potenciometria direta com ISE.

---

[39] Flores, E. M. M., *et al.*, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.
[92] Pereira, J. S. F., *et al.*, *J. Chromatogr. A* 1213 (2008) 249-252.
[93] Pereira, J. S. F., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.
[52] Hoehne, L., *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 978-984.
[95] Picoloto, R. S., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, 75 p.

Os valores da concentração de Br, F e I na celulose microcristalina foram menor que os LODs (< 0,01 µg $g^{-1}$ para Br, < 3,6 µg $g^{-1}$ para F e < 0,001 µg $g^{-1}$ para I). Dessa forma, a celulose microcristalina foi escolhida para ser auxiliar na combustão da alumina por MIC.

Testes com comprimidos contendo diferentes misturas foram feitos utilizando-se as seguintes combinações de alumina e celulose, respectivamente: 0,2 g + 0,4 g, 0,3 g + 0,3 g e 0,4 g + 0,2 g. Os testes foram feitos de acordo o procedimento descrito no item 3.9, sendo o programa de aquecimento aquele mostrado na Tabela 5. Como houve a liberação dos halogênios nas amostras, verificou-se ainda a quantidade de massa de amostra máxima que poderia ser misturada a celulose.

Como a taxa de aumento de pressão durante a combustão, não pode ultrapassar de 3,0 bar $s^{-1}$,[93] optou-se em usar massa total do comprimido de até 1 g. Para isto, massas de alumina variando de 0,1 a 0,5 g foram misturadas com 0,5 g de celulose, seguindo-se as condições citadas no item 3.9. Esse cuidado foi necessário para evitar que ocorram taxas de aumento de pressão mais elevadas no momento da combustão das amostras.

A Figura 14 mostra o comprimido feito de alumina e celulose microcristalina (0,3 g + 0,3 g, respectivamente) antes (A) e após (B) a MIC.

[93] Pereira, J. S. F., *et al*., *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.

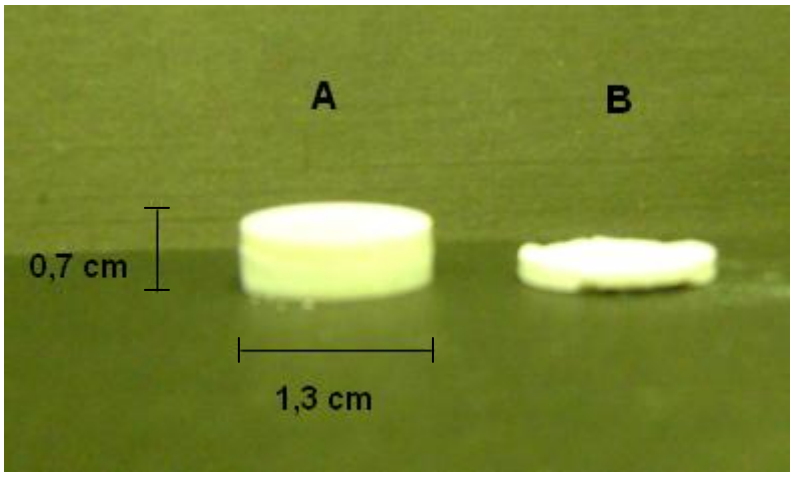


**Figura 14**. Comprimidos de alumina + celulose (0,3 g + 0,3 g), a) antes MIC e b) após a MIC. As condições de operação do equipamento são citadas na Tabela 5 e item 3.9.

Como pode ser visto na Figura 14, somente a celulose parece ser queimada, pois a alumina permanece em forma de comprimido após a combustão. Os comprimidos foram pesados antes e após a combustão, e foi verificado que a massa do comprimido após a combustão foi muito parecida à massa de alumina pesada antes da combustão. Provavelmente, grande parte, ou toda, a celulose deve ter entrado em combustão e proporcionado calor para a liberação dos halogênios da alumina.

Durante o desenvolvimento dos testes empregando a MIC, foi necessário a descontaminação da celulose microcristalina, quando foi adquirida uma nova amostra no comércio, a qual, apresentou contaminação de Br, verificado após a combustão dos comprimidos e posterior determinação do analito por ICP-MS.

Conforme o item 3.9, após o procedimento de descontaminação da celulose, foi possível utilizá-la como auxiliar de combustão mediante a MIC para posterior determinação dos halogênios.

A Figura 15 mostra os resultados referentes às concentrações dos halogênios na alumina após a MIC, para diferentes massas de amostra contidas nos comprimidos com 0,5 g de celulose descontaminada. No Anexo é mostrada a Tabela A-5 contendo as médias e SD da concentração de todos os analitos, representados na Figura 15.

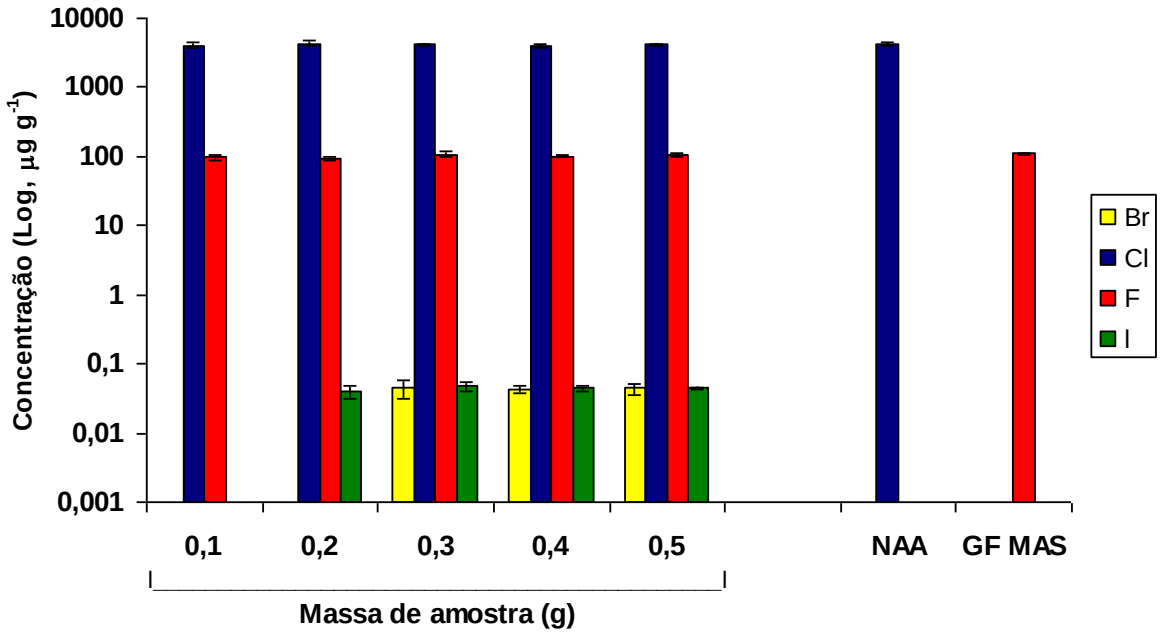


**Figura 15**. Efeito da massa de amostra 1 adicionada a 0,5 g de celulose na forma de comprimido na liberação de Br, Cl, F e I em alumina por MIC. A determinação das concentrações de Br, Cl e I foi feita por ICP-MS e a de F por potenciometria direta com ISE (n = 4).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 15, foi possível quantificar Br, Cl, F e I. Através dos resultados obtidos nos estudos relacionados com a massa de alumina, juntamente com a análise estatística (ANOVA), foi possível utilizar comprimidos de alumina e celulose com massa entre 0,1 e 0,5 g de alumina e 0,5 g de celulose para a determinação de Cl e F em alumina por MIC. Não foi observada diferença significativa entre os valores de concentração de Cl obtidos por MIC e por NAA. Ademais, as concentrações de F obtidas por potenciometria direta com ISE e por GF MAS também foram estatisticamente iguais.

Já para o I, foi verificado que quando foram testados comprimidos de 0,1 g de alumina e 0,5 g de celulose, não foi possível a determinação deste analito, devido à baixa concentração do mesmo nesta massa de amostra. Da mesma forma, para o Br, foi possível a determinação deste analito em massa de alumina a partir de 0,3 g e 0,5 g de celulose. Para 0,3 g de alumina e 0,5 g de celulose e

massas maiores, as concentrações tanto de Br quanto de I foram considerados estatisticamente iguais.

A concentração dos halogênios determinada empregando a MIC são mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Concentrações de Br, Cl e I medidas por ICP-MS e de F por potenciometria direta com ISE em alumina após a MIC.

| | Br | Cl | F | I |
|---|---|---|---|---|
| Amostra 1 | 0,045 ± 0,005 | 4381 ± 263* | 106 ± 4 | 0,040 ± 0,007 |
| Amostra 2 | 0,050 ± 0,007 | 190 ± 12* | 94 ± 6 | 0,038 ± 0,004 |
| Amostra 3 | 0,097 ± 0,008 | < 2* | < 3,6 | <0,0009 |

*Valor determinado por ICP-MS no modo DRC.

Dessa forma, foi verificado que é possível a determinação de Br, Cl, F e I introduzindo comprimidos de amostra contendo até 0,5 g de alumina e 0,5 g de celulose no sistema de MIC.

Este método de preparo de amostra mostrou-se adequado para a determinação de halogênios em cerâmicas do tipo alumina, podendo ser avaliado para outros tipos de cerâmicas, bem como outros materiais inorgânicos, com o uso de um auxiliar de combustão. Além disso, tempo de preparo e posterior resfrimento dos copos é em torno de 30 min, sendo possível a queima de até 8 amostras por cada programa de combustão do forno.

Após a determinação dos halogênios empregando a MIC, foi estudado o preparo de amostra de cerâmica por piroidrólise, para posterior comparação dos resultados.

## 4.7. Avaliação do sistema de Piroidrólise

Para o desenvolvimento do método de preparo de amostra por piroidrólise, foram feitos testes preliminares utilizando-se as condições de operação recomendadas em trabalhos anteriores.[5,29] A determinação das concentrações de Br, Cl, F e I na solução da amostra extraída com $(NH_4)_2CO_3$ 25 mmol $L^{-1}$ foi feita por IC. A concentração de Cl e F na alumina foi de 3000 ± 130 µg $g^{-1}$ e 90 ± 5 µg $g^{-1}$, respectivamente. Não foi possível detectar Br e I por IC, pois estes analitos estavam presentes em concentrações abaixo dos respectivos LODs (< 14 µg $g^{-1}$ para Br e < 22,5 µg $g^{-1}$ para I), sendo necessário o uso de ICP-MS para sua determinação.

Ainda, para avaliar a liberação de Cl e F por piroidrólise em alumina, os resultados da concentração destes analitos foram comparados com os obtidos por NAA para Cl e GF MAS para F. Para isto, foram feitos testes com suportes de quartzo e de platina para pesar a amostra e introduzi-la no sistema de piroidrólise. Porém, não houve diferença significativa entre os valores encontrados para ambos os suportes, optando-se por usar suportes de quartzo, uma vez que o custo do quartzo é relativamente mais baixo.

### 4.7.1. Escolha da solução absorvedora

Segundo a literatura, soluções absorvedoras alcalinas são as mais usadas para a absorção de halogênios durante a piroidrólise.[5,12,22,98,111] Além disso, especialmente para a determinação de elementos que possam formar ácidos voláteis, há a necessidade de que a solução seja neutralizada, formando sais do analito na solução absorvedora. Para isto, a solução final deve ter pH acima de 7.

Assim, para encontrar a solução absorvedora adequada para a absorção dos halogênios liberados por piroidrólise, foram avaliadas soluções de

---

[5] Antes, F. G., *et al.*, *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[29] Dressler, V. L., *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
[12] Bettinelli, M., *et al.*, *At. Spectrosc*. 23 (2002) 105-110.
[22] Clements, R. L., Sergeant, G. A., Webb, P. J., *Analyst* 96 (1971) 51-54.
[98] Powell, R. H., Menis, O., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.
[111] Schnetger, B., Muramatsu, Y., *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.

$(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, $NH_4OH$ 50 mmol $L^{-1}$, $Na_2SO_3$ 0,4 mmol $L^{-1}$, água pura. Um teste adicional foi feito sem o uso de solução absorvedora.[5,112] Essas soluções foram escolhidas em função da compatibilidade com as técnicas utilizadas para a determinação dos halogênios, como, por exemplo, IC, ICP OES e ICP-MS. Nesta etapa, a temperatura de reação foi fixada em 1000 °C, durante 10 min a uma vazão de ar comprimido de 0,2 L $min^{-1}$ e massa de amostra de 0,5 g, sem o uso de acelerador.[4,5]

Após o procedimento de piroidrólise, as soluções foram coletadas em frascos de polipropileno, o volume das mesmas aferido a 20 mL e a concentração dos halogênios foi determinada por IC (para Cl e F) e ICP-MS (para Br e I). A Figura 16 mostra os resultados, das concentrações de Br, Cl, F e I encontradas em alumina em função da solução absorvedora ou simples coleta.

---

[5] Antes, F. G., *et al*., *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[112] Schnetger, B., Muramatsu, Y., Yoshida, S., *Geost. Newsl*. (2008) 181-186.
[4] Antes, F. G., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 114 p.

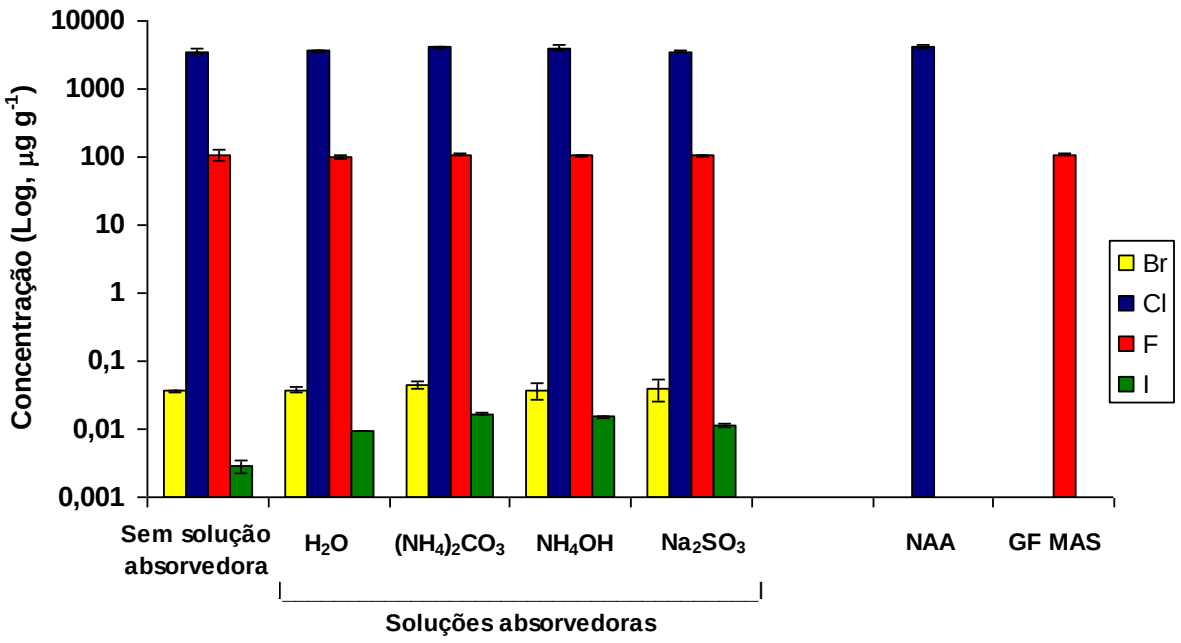


**Figura 16**. Influência da solução absorvedora na coleta de halogênios liberados da alumina por piroidrólise. Condições do método: tempo de reação: 10 min, massa de amostra: 0,5 g, temperatura: 1000 °C e vazão de ar comprimido: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4).

De acordo com a Figura 16 (e resultados mostrados em Anexo, na Tabela A-6), observa-se que os valores da concentração de Cl sem o uso de solução absorvedora e com água foram relativamente menores. Isso comprova a necessidade de o analito ser absorvido em um meio básico para evitar perda por volatilização.[5,12,22,98,111] Além disso, o desvio padrão (SD) foi mais alto quando não foi utilizada solução absorvedora.

A concentração de Cl nas soluções absorvedoras alcalinas $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$ e $NH_4OH$ 50 mmol $L^{-1}$ e a concentração de Cl obtida por NAA não diferem estatisticamente. Porém, os valores de SD para a solução de

[5] Antes, F. G., *et al.*, *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[12] Bettinelli, M., *et al.*, *At. Spectrosc*. 23 (2002) 105-110.
[22] Clements, R. L., Sergeant, G. A., Webb, P. J., *Analyst* 96 (1971) 51-54.
[98] Powell, R. H., Menis, O., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.
[111] Schnetger, B., Muramatsu, Y., *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.

$NH_4OH$ 50 mmol $L^{-1}$ foram relativamente altos. Assim, a solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$ foi considerada como a mais adequada para determinação de Cl em alumina.

A concentração de F, após determinação por IC, não apresentou diferença significativa com ou sem o uso de uma solução absorvedora e em relação à de F mediante o uso de GF MAS. Com a solução de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$ o SD foi menor (SD = 2). Dessa forma, para a coleta de F liberado da alumina por piroidrólise foi verificado que não há necessidade de uso de uma solução absorvedora.[29]

Para Br, como esperado, houve maior absorção deste analito em soluções alcalinas, destacando-se a solução de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, onde a concentração determinada de Br foi mais próxima daquela encontrada mediante o uso da ICP-MS, após volatilização por MIC.

Quanto ao I, após determinação por ICP-MS, foi verificado que sem solução absorvedora ou com água, as concentrações deste analito foram menores em relação às outras soluções avaliadas. Além disso, a concentração de I encontrada na solução $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$ foi maior e mais próxima daquela encontrada quando a MIC foi usada. Dessa forma, como condição de compromisso, escolheu-se a solução de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, para coletar os halogênios liberados na piroidrólise.

Definida a solução absorvedora mais adequada, foi avaliada a concentração mínima desta solução, necessária para a absorção de Br, Cl, F e I. As concentrações dos halogênios encontradas nas soluções de $(NH_4)_2CO_3$ são mostradas na Figura 17.

---

[29] Dressler, V. L., *et al*., *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.

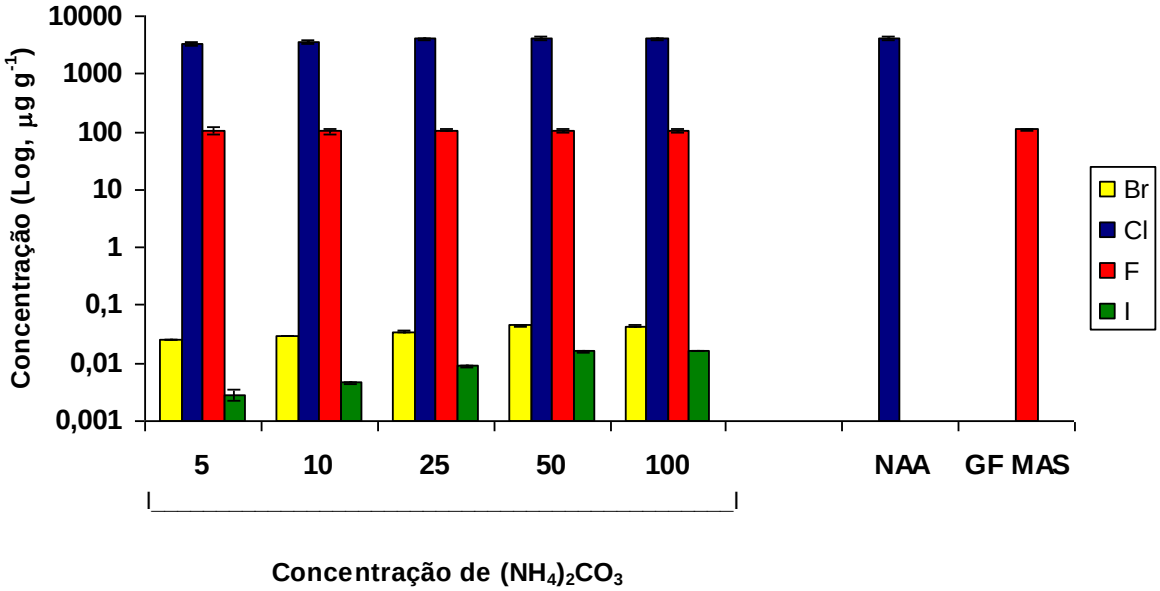


**Figura 17**. Influência da concentração de $(NH_4)_2CO_3$ usada para a absorção de halogênios em alumina liberados por piroidrólise. Condições do método: tempo de reação: 10 min, massa de amostra: 0,5 g, temperatura: 1000 °C e vazão de ar comprimido: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4).

Como mostrado na Figura 17 (vide resultados em Anexo, na Tabela A-7), para $(NH_4)_2CO_3$ 50 e 100 mmol $L^{-1}$ a concentração dos halogênios é praticamente a mesma. Dessa forma, a concentração de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$ foi usada para posteriormente avaliar temperatura de liberação dos halogênios, tempo de aquecimento, vazão de ar comprimido, influência do acelerador e massa de amostra.

### 4.7.2. Temperatura de liberação dos halogênios

De acordo com trabalhos que utilizaram a piroidrólise,[5,112] para a extração dos halogênios é necessária uma temperatura relativamente alta. Portanto, a temperatura adequada para a extração de Br, Cl, F e I em alumina foi avaliada no intervalo de 550 a 1050 °C.

---

[5] Antes, F. G., *et al*., *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[112] Schnetger, B., Muramatsu, Y., Yoshida, S., *Geost. Newsl*. (2008) 181-186.

Para a avaliação da temperatura de liberação dos halogênios, 0,5 g de amostra foram pesadas no suporte de quartzo e introduzidas no reator. O método da piroidrólise foi executado durante 10 min a uma vazão de ar de 0,2 L $min^{-1}$, sendo 5 mL de solução de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$ colocados no frasco coletor.

Os halogênios contidos na solução absorvedora foram medidos por IC para a determinação de Cl e F e ICP-MS para a determinação de Br e I. A Figura 18 mostra as concentrações dos halogênios encontradas em função da temperatura medida através do uso de um termopar, sendo este colocado entre o tubo de quartzo e o reator, da piroidrólise.

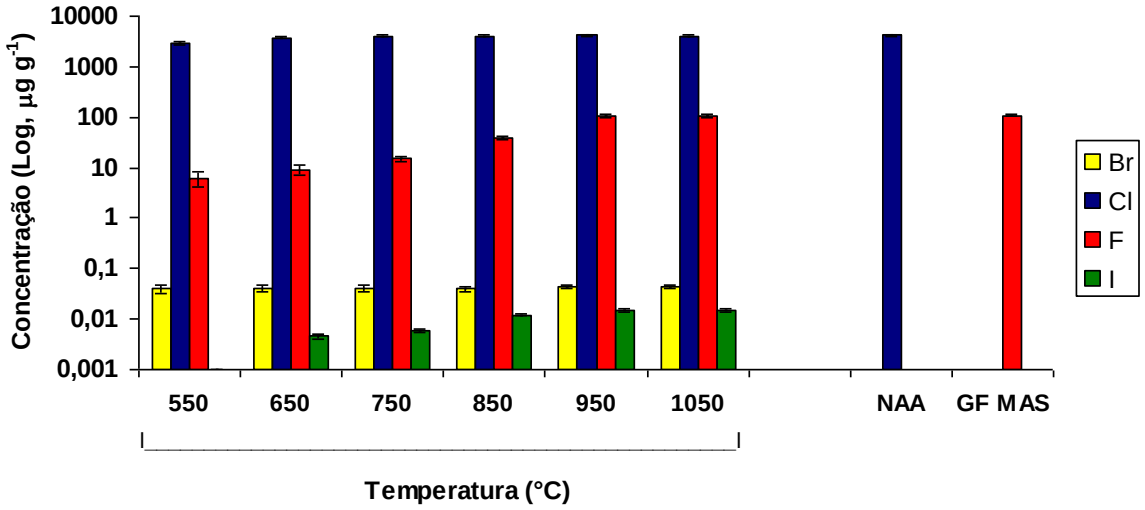


**Figura 18**. Efeito da temperatura na liberação do Br, Cl, F e I em alumina por piroidrólise. Condições do método: tempo de reação: 10 min, solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, 0,5 g de alumina e vazão de ar comprimido: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4).

Analisando-se os resultados mostrados na Figura 18 (vide Anexo, Tabela A-8) e por análise estatística (ANOVA), a partir de 750 °C não houve diferença significativa entre os valores da concentração de Cl obtidos por IC após piroidrólise e por NAA. Assim, concluiu-se que a partir desta temperatura houve a

liberação efetiva de Cl da alumina por piroidrólise. O uso desta temperatura está de acordo sendo com outros trabalhos na literatura para a liberação de Cl.[5,136]

Para o F, foi verificado que somente em temperaturas a partir de 950 °C, não houve diferença significativa entre os valores da concentração deste analito encontrados mediante IC após piroidrólise e por GF MAS.

Quanto ao Br, pode ser observado que este foi liberado da alumina a partir de 550 °C. Não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para este elemento nas temperaturas avaliadas. Porém, em temperaturas abaixo de 950 °C, os valores de SD foram relativamente altos. Desse modo, foi estabelecida a temperatura de 950 °C como a mais adequada para a liberação de Br da alumina por piroidrólise.

Também foi avaliada a melhor temperatura para a liberação de I em alumina por piroidrólise. Conforme a Figura 18 (vide Anexo, Tabela A-8), a partir de 950 °C não houve diferença significativa entre os valores da concentração de I encontradas.

Dessa forma, a temperatura de 950 °C foi escolhida para o reator, considerada adequada para a liberação de Br, Cl, F e I em alumina por piroidrólise. Esta temperatura foi usada para o estudo dos outros parâmetros.

### 4.7.3. Tempo de aquecimento do reator

Após a avaliação da temperatura mais adequada para a liberação dos halogênios da alumina por piroidrólise, o tempo de aquecimento do reator foi avaliado, pois este deve ser suficiente para a liberação total dos halogênios da amostra. Além disso, deve-se estabelecer uma condição em que haja liberação total dos halogênios no reator, que possam causar efeito de memória para as extrações subsequentes. Segundo a literatura,[5,42,66,98,142] o tempo de aquecimento do reator é compreendido entre 2,5 e 20 min. Assim, esse intervalo de tempo foi

---

[5] Antes, F. G., *et al*., *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[136] Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.
[42] Gahler, A. R., Porter, G., *Anal. Chem.* 29 (1957) 296 - 298.
[66] Langenauer, M., Krähenbühl, U., *Geostandard Newslett.* 16 (1992) 41-44.
[98] Powell, R. H., Menis, O., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.
[142] Whitehead, D., Thomas, J. E., *Anal. Chem.* 57 (1985) 2421-2423.

estabelecido para verificar a liberação efetiva dos halogênios. Foram feitos testes usando-se 0,5 g de amostra no suporte de quartzo, temperatura do reator fixada em 950 °C, vazão de ar comprimido em 0,2 L $min^{-1}$ e no frasco coletor colocados 5 mL de solução de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$. Após a reação de piroidrólise, a concentração dos analitos foi determinada por IC (Cl e F) e por ICP-MS (Br e I).

Os resultados das concentrações de Br, Cl, F e I em alumina obtidas após a piroidrólise, são mostrados na Figura 19 e em Anexo I. Este estudo foi feito individualmente para cada halogênio, em função do tempo de aquecimento do reator.

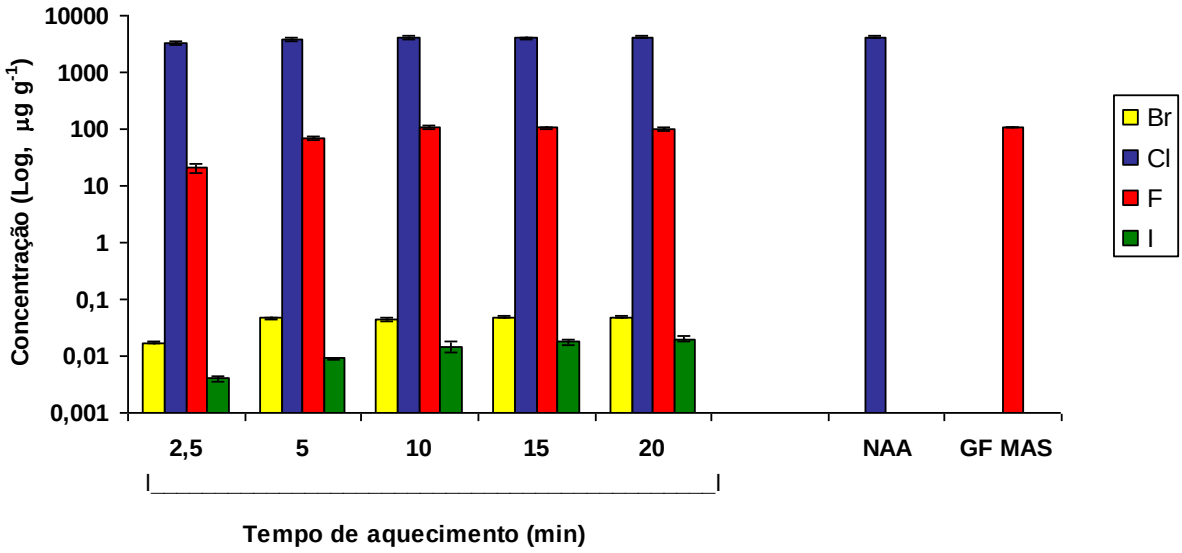


**Figura 19**. Efeito do tempo de aquecimento do reator para a liberação de Br, Cl, F e I em alumina por piroidrólise e determinação por IC e por ICP-MS. Condições do método: solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura do reator: 950 °C, 0,5 g de amostra e vazão de ar comprimido: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4).

Como pode ser verificado na Figura 19 (vide também a Tabela A-9, em Anexo), os valores de concentração de Cl obtidos por IC após piroidrólise a partir de 10 min de reação e os obtidos por NAA não apresentaram diferença

significativa. Essa condição está de acordo com um trabalho feito para a determinação de cloro por piroidrólise.[5]

Segundo a Figura 19 (vide Anexo, Tabela A-9), não há diferença significativa entre os valores da concentração de F determinada por IC para 10 min de aquecimento do reator e tempo superior e a encontrada por GF MAS. Dessa forma, este foi o tempo fixado para a extração de F em alumina. Essa condição está de acordo com Dressler *et al.*,[29] que determinaram F em amostras geológicas e biológicas por piroidrólise, sendo necessário o mesmo tempo de reação para a liberação do analito.

Quanto à liberação de Br da alumina, conforme os valores mostrados no gráfico da Figura 18, a partir de 5 min de aquecimento do reator, a concentração deste analito encontrada é a mesma. Dessa forma, para uma liberação eficiente de bromo em alumina, são necessários 5 min de aquecimento à temperatura de 950 °C.

Foi avaliado o tempo de aquecimento do reator para a liberação de I em amostras de alumina por piroidrólise, sendo que a partir de 10 min não foi observada diferença significativa entre os valores da concentração de iodo encontrados. O SD foi menor para 10 min do que em 15 min. Alguns trabalhos encontrados na literatura [101,112] descrevem que são necessários 15 min para uma extração completa de iodo, mas, neste trabalho, observou-se que são necessários apenas 10 min de reação.

Após a avaliação do tempo de aquecimento, foram estabelecidos 10 min de reação para garantir a completa liberação de Cl, F, Br e I em alumina por piroidrólise. Este tempo de reação foi usado para avaliação dos outros parâmetros.

Foi, também, avaliada a presença de resíduos dos halogênios no reator, após cada aplicação da piroidrólise, uma vez que estes poderiam causar o efeito de memória. Assim, foram feitas análises de soluções de brancos após a reação

---

[5] Antes, F. G., *et al.*, *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.
[29] Dressler, V. L., *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
[101] Rae, J. E., Malik, S. A., *Chemosphere* 33 (1996) 2121-2128.
[112] Schnetger, B., Muramatsu, Y., Yoshida, S., *Geost. Newsl*. (2008) 181-186.

de piroidrólise e foi verificado que a concentração destes analitos foi abaixo dos LODs das técnicas usadas (IC e ICP-MS), mostrando que não houve efeito de memória.

### 4.7.4. Vazão de ar

Após a avaliação da melhor temperatura e tempo de aquecimento do reator para a liberação dos halogênios em alumina, foi avaliada a vazão de ar. Vazões relativamente baixas, podem não ser suficientes para carrear os halogênios até a solução absorvedora. Por outro lado, uma vazão relativamente alta pode projetar a amostra do suporte dentro do reator, causando diminuição dos valores da concentração.

Desse modo, foi avaliada a vazão de ar adequada para a liberação de halogênios por piroidrólise, num intervalo entre 0,1 a 0,4 L $min^{-1}$. Após a piroidrólise, os analitos foram medidos por IC (para Cl e F) e ICP-MS (para Br e de I). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 20.

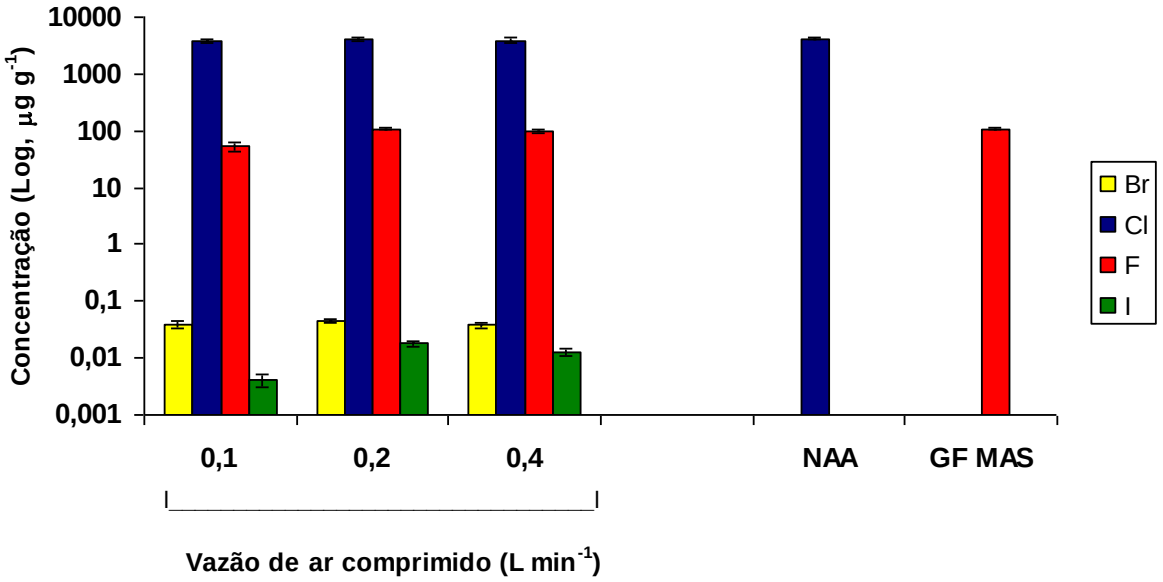


**Figura 20**. Avaliação da vazão de ar comprimido para a liberação de Br, Cl, F e I de alumina por piroidrólise e determinação por IC e ICP-MS. Condições do método: solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura do reator: 950 °C, tempo de reação: 10 min e 0,5 g de amostra (n = 4).

Para vazões superiores a 0,4 L $min^{-1}$, houve a projeção da amostra para fora do reator, como pode ser visto na Figura 21. Ainda, foi observado, que para vazões maiores, também houve a introdução de gotas de água diretamente na amostra dentro do tubo, contribuindo para aumentar a projeção da alumina para fora do reator.

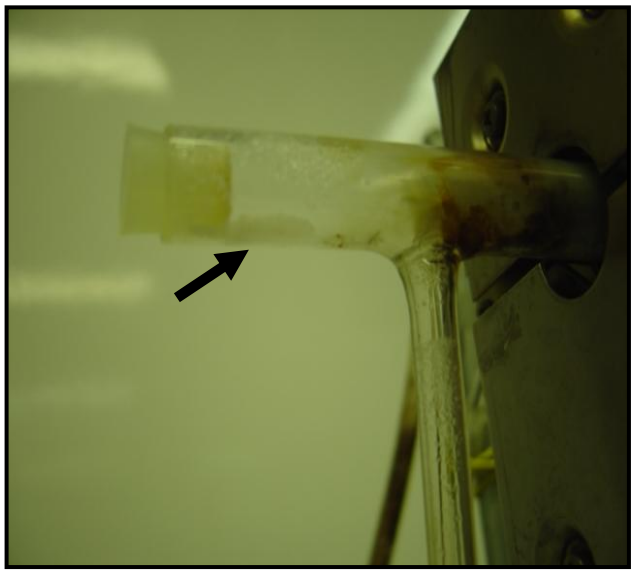

**Figura 21**. Projeção da amostra de alumina no reator (indicado pela seta) à vazão de ar comprimido: 0,8 L $min^{-1}$.

De acordo com a Figura 20 (vide resultados em Anexo, na Tabela A-10), 0,1 L $min^{-1}$ não foi uma vazão suficiente para o carreamento de Br, Cl, F e I, quando comparada a 0,2 L $min^{-1}$. Quando a vazão foi aumentada para 0,4 L $min^{-1}$ houve um pequeno decréscimo na concentração dos analitos, provavelmente devido a uma pequena e imperceptível projeção da amostra, que foi mais acentuada em 0,8 L $min^{-1}$.

Através da avaliação estatística, os valores da concentração de Cl obtidos por IC após piroidrólise e os obtidos mediante NAA, não diferem estatisticamente entre si, quando usada a vazão de 0,2 L $min^{-1}$. Desse modo, esta vazão de ar foi fixada para estudos posteriores.

Além disso, comparando-se a concentração de F encontrada, foi verificado que na vazão de 0,1 L $min^{-1}$ de ar não houve liberação eficiente de F e, na vazão de 0,4 L $min^{-1}$ houve decréscimo do sinal deste analito, devido à projeção da

amostra. Para 0,2 L $min^{-1}$ de vazão de ar, as médias das concentrações de F obtidas por IC após piroidrólise e por GF MAS não diferem estatisticamente entre si.

Para a liberação e carreamento de Br e de I da alumina até a solução absorvedora, observou-se que melhor a vazão de ar foi a mesma estabelecida para Cl e F. Sendo assim, a vazão de ar comprimido foi fixada em 0,2 L $min^{-1}$ para carrear dos halogênios da alumina por piroidrólise.

### 4.7.5. Avaliação do uso de acelerador para a liberação de Cl, F, Br e I

Para algumas amostras é necessário o uso de aceleradores para auxiliar na liberação de halogênios por piroidrólise.[4,22,29,66,98,121] Dessa forma, no presente trabalho, foram avaliados $V_2O_5$, $K_2S_2O_8$ e misturas de $SiO_2$, $WO_3$ e $KH_2PO_4$ numa proporção de 7:2:1, respectivamente,[104] como aceleradores.

Foram feitas misturas de 200 mg de alumina e 200 mg de $V_2O_5$, e introduzidas no reator da piroidrólise. Em seguida, procedeu-se a reação de piroidrólise nas condições previamente escolhidas: vazão de ar 0,2 L $min^{-1}$, temperatura do reator a 950 °C, tempo de aquecimento de 10 min e solução absorvedora de $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$.

Não houve diferença significativa entre os resultados obtidos de Br, Cl e F com e sem o uso de acelerador. Porém, foi verificado que para o I, houve um acréscimo do valor da concentração encontrada quando foi utilizado o acelerador. Assim, foi avaliado novamente o tempo de reação (entre 5 e 15 min) necessário para a liberação dos halogênios na presença de $V_2O_5$, em misturas de 200 mg de alumina e 200 mg de acelerador, conforme mostra a Figura 22.

---

[4] Antes, F. G., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 114 p.
[22] Clements, R. L., Sergeant, G. A., Webb, P. J., *Analyst* 96 (1971) 51-54.
[29] Dressler, V. L., *et al*., *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
[66] Langenauer, M., Krähenbühl, U., *Geostandard Newslett.* 16 (1992) 41-44.
[98] Powell, R. H., Menis, O., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.
[121] Taflick, T., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2006, 72 p.
[104] Rice, T. D., *Talanta* 35 (1988) 173-178.

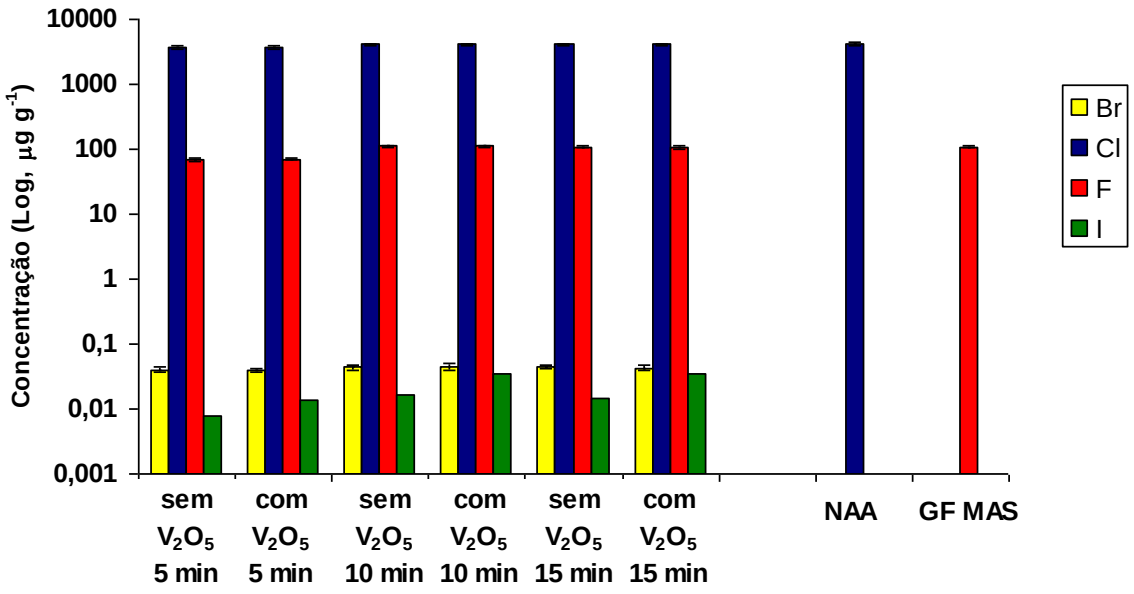


**Figura 22**. Influência do acelerador na liberação de halogênios em alumina por piroidrólise em função do tempo. Condições do método: solução absorvedora, $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura do reator: 950 °C, tempo de reação: 10 min, vazão de ar: 0,2 L $min^{-1}$. Foram usados 0,2 g de alumina + 0,2 g de $V_2O_5$ (n = 4).

Como pode ser observado na Figura 22 (vide também a Tabela A-11, em Anexo), não houve diferença significativa entre os valores de concentração de Br, Cl e F encontrados com e sem o uso de $V_2O_5$, mesmo variando-se o tempo de reação. Porém, houve diferença para os valores da concentração de I na presença de acelerador. Pois a concentração encontrada foi 0,0016 ± 0,0003 µg $g^{-1}$ sem o uso de acelerador e 0,034 ± 0,003 µg $g^{-1}$ deste analito quando foi usado $V_2O_5$ junto à amostra. No entanto, comparando-se os valores de I encontrados na presença de acelerador em 10 e 15 min de reação, eles não diferem estatisticamente entre si. Dessa forma, novos testes foram feitos estabelecendo-se o tempo de reação em 10 min, porém, aumentando-se a massa de $V_2O_5$ em relação à massa de alumina. Assim, foram feitos testes com diferentes misturas de alumina e $V_2O_5$: 200 mg + 200 mg; 200 mg + 400 mg e 200 mg + 600 mg, respectivamente. A Figura 23 mostra os resultados da concentração de Br, Cl, F e I encontrados em alumina.

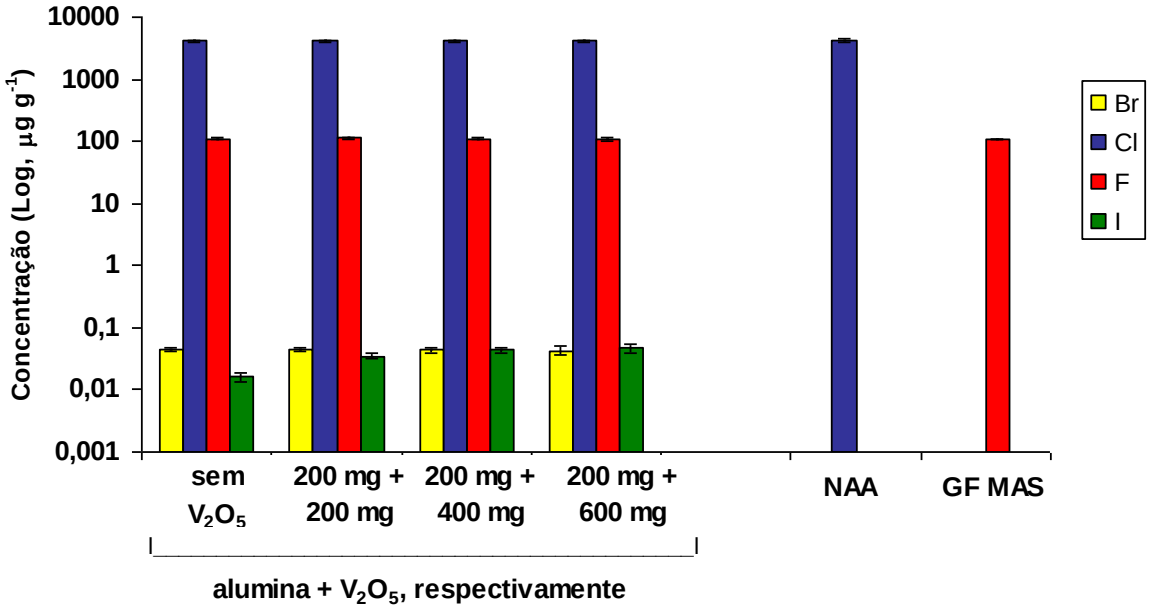


**Figura 23**. Influência da massa de acelerador em diferentes misturas de amostra e $V_2O_5$ para a liberação de halogênios em alumina por piroidrólise. Condições do método: solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura do reator: 950 °C, tempo de reação: 10 min, vazão de ar: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4).

Segundo os resultados mostrados na Figura 23 (vide também a Tabela A-12, em Anexo), verifica-se que não houve influência do acelerador na liberação de Br, Cl e F em alumina, mesmo aumentando-se a massa de $V_2O_5$ em relação à amostra de alumina. Para o I, pode-se verificar que com o uso de misturas a partir de 200 mg de alumina e 400 mg de acelerador, os resultados não diferem.

Desse modo, para a liberação efetiva de I na alumina, houve a necessidade de um acelerador, sendo que, a massa mínima deste deve ser duas vezes maior que a da amostra. Nesta condição, os valores da concentração de I, determinado por ICP-MS, não foram diferentes daqueles encontrados mediante o uso da MIC.

Além disso, os mesmos testes com $V_2O_5$ foram feitos com $K_2S_2O_8$. Este foi testado devido ao seu uso como fundente em alumina.[64] Porém, não houve diferença significativa entre os valores sem e com o seu uso.

Foi também avaliada a mistura de aceleradores: $SiO_2$, $WO_3$ e $KH_2PO_4$ 7:2:1 na alumina, condição usada em um trabalho para a liberação de halogênios em rochas por piroidrólise.[104] Porém, no presente trabalho, não houve diferença significativa entre os resultados sem e com o uso dessa mistura para Br, Cl, F e I em alumina.

Portanto, conclui-se que há necessidade do uso de $V_2O_5$ para a liberação de I em alumina por piroidrólise, sendo que a massa de acelerador deve ser o dobro da massa de amostra. Já para a liberação de Br, Cl e F não é necessário o uso de qualquer acelerador.

### 4.7.6. Avaliação da massa de amostra

Após avaliar os parâmetros de operação da piroidrólise, foi feita a avaliação da massa máxima de amostra que pode ser introduzida no sistema.

Assim, massas entre 0,1 e 0,6 g foram pesadas no suporte de quartzo e foram introduzidas no reator do sistema de piroidrólise e a mesma executada nas condições de operação anteriormente escolhidas. A Figura 24 mostra os resultados desse estudo.

---

[64] Krug, F. J., (Ed), *Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.

[104] Rice, T. D., *Talanta* 35 (1988) 173-178.

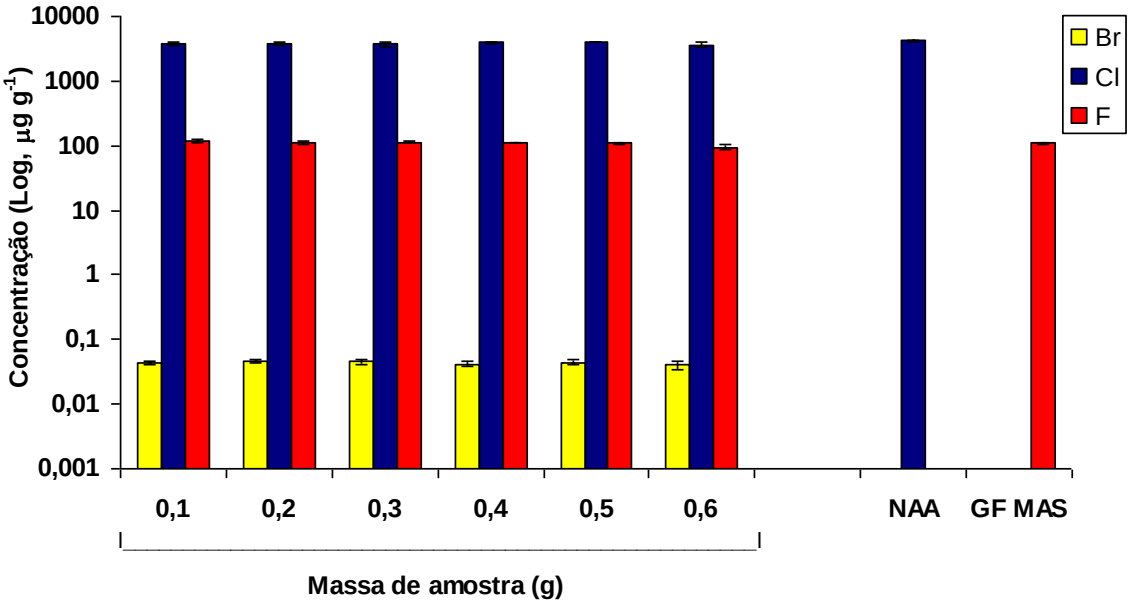


**Figura 24**. Efeito da massa de amostra na liberação de Br, Cl e F em alumina por piroidrólise. Condições do método: tempo de reação de 10 min, solução absorvedora $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$, temperatura: 950 °C, vazão de ar: 0,2 L $min^{-1}$ (n = 4).

Como pode ser visto na Figura 24 (vide Anexo, Tabela A-13), não há diferença significativa entre os valores da concentração de Cl determinados por IC após piroidrólise e por NAA. Porém, o valor de SD para Cl, para 0,6 g de amostra, foi maior. Isto pode ser atribuído ao fato de que com esta massa, o aquecimento da amostra colocada próximo à extremidade do forno não foi efetivo, de modo que a massa de amostra que fica mais nas lateriais do forno, não atinge temperaturas tão elevadas, prejudicando a liberação do Cl. Dessa forma, para garantir uma liberação efetiva de cloro em alumina por piroidrólise e melhor precisão, optou-se por usar até 0,5 g de amostra.

Também não houve diferença significativa entre os resultados da concentração de F determinados por IC após piroidrólise e por GF MAS, com exceção do teste feito com a massa de 0,6 g de amostra. Com essa massa, provavelmente, ocorreu o mesmo efeito observado para o Cl. Houve ainda uma maior diferença para o F, devido à necessidade da temperatura de liberação do F ser 950 °C ou superior, enquanto que para Cl a temperatura de liberação usada é

750 °C. Assim, foi verificado que até 0,5 g de amostra resultados foram mais exatos e precisos de F em alumina.

Amostras com até 0,6 g podem ser usadas para a liberação de Br em alumina por piroidrólise, mas a precisão é pior. Sendo assim, o limite máximo estabelecido de massa de alumina que pode ser usada no sistema de piroidrólise foi 0,5 g.

Além de avaliar a massa de amostra introduzida no sistema de piroidrólise para Br, Cl e F também foi avaliada a massa de amostra para a liberação de I. Como a concentração de I foi relativamente baixa em comparação às concentrações de Br, Cl e F foi necessário usar um mínimo de 0,2 g de alumina + 0,4 g de $V_2O_5$, conforme condição estabelecida no item 4.7.5. Assim, não foi possível fazer o estudo de massas maiores de alumina para a determinação de I, uma vez que a soma das massas (amostra e $V_2O_5$) foi de 0,6 g. Foram feitos testes com 0,2 g de alumina + 0,6 g de acelerador, mas não houve maior liberação de I da amostra, conforme resultados mostrados na Figura 23. Dessa forma, uma limitação do sistema foi o tamanho do suporte de quartzo onde a amostra foi pesada e introduzida no reator.

Desse modo, para a liberação de Br, Cl e F em alumina por piroidrólise, foram estabelecidas massas de amostra entre 0,1 a 0,5 g. Já para o I, pode-se usar uma mistura de somente massa de 0,2 g de alumina + 0,4 g de $V_2O_5$. Para cálculos de LOD, foi considerada a massa máxima de alumina de 0,5 g para Br, Cl e F. Para o I, foi considerada a massa máxima de amostra de 0,2 g, mediante a piroidrólise.

### 4.7.7. Parâmetros de mérito

Após estudos dos parâmetros de operação, foi possível estabelecer uma condição de compromisso onde houve a liberação de Cl, F, Br e I da alumina mediante a piroidrólise. A Tabela 7 mostra, de forma resumida, as condições de operação.

**Tabela 7.** Parâmetros de mérito para liberação de halogênios da alumina por piroidrólise.

| Parâmetros | Condições |
|---|---|
| Concentração de $(NH_4)_2CO_3$ (mmol $L^{-1}$) | 50 |
| Frequência de determinação ($h^{-1}$) | 3 |
| Massa máxima de amostra para Cl, F e Br (g) | 0,5 |
| Massa mínima de amostra +$V_2O_5$, para I (g) | 0,2 + 0,4 |
| Tempo de aquecimento (min) | 10 |
| Temperatura do reator (°C) | 950 |
| Vazão de ar comprimido (L $min^{-1}$) | 0,2 |

Como pode ser visto na Tabela 7, foi possível obter uma condição de compromisso para a liberação de todos os halogênios, onde foi utilizada a mesma solução absorvedora, a mesma temperatura do reator, o mesmo tempo de aquecimento e a mesma vazão de ar comprimido, sendo que somente para a determinação de I foi necessário o uso de um acelerador.

A piroidrólise, proposta no presente trabalho como um método de preparo de amostra, mostrou-se de fácil montagem, em comparação com a extração alcalina com aquecimento e MIC. Para estas foi necessário o uso de fornos de micro-ondas com controle de temperatura e pressão, além da necessidade de usar copos de quartzo ou de PTFE-PFA.

A extração alcalina, a MIC e a piroidrólise possibilitam a separação dos analitos da matriz da amostra, o que é uma vantagem sobre métodos de preparo de amostra, diminuindo possíveis interferências devidas à matriz da amostra.

## 4.8. Limites de detecção par Br, Cl, F e I

Para a determinação de halogênios, principalmente do Cl, valores relativamente altos são encontrados nos brancos, devido a contaminações (50 µg $g^{-1}$ de Cl). No entanto, fazendo-se a preparação da amostra em mediante a

extração alcalina, a MIC e a piroidrólise, as concentrações dos analitos nos brancos foram consideradas relativamente baixas (2 µg $g^{-1}$ de Cl).

Um fator importante que pode ter contribuído para esses baixos valores de concentração nos brancos é a condição dos laboratórios onde foram avaliados os métodos de preparo, cujo ar é filtrado e a pressão de ar das salas é positiva.

Para o cálculo do LOD dos halogênios, após aplicação da MIC e da piroidrólise, a massa de amostra considerada é de 0,5 g de alumina, com exceção do cálculo para o I, mediante o uso da piroidrólise. Pois, conforme condição estabelecida no item 4.7.5, em função da necessidade do uso de acelerador para a liberação total do I da alumina, foi possível usar massa de 0,2 g de alumina.

Para o cálculo do LOD de F mediante GF MAS, a massa considerada é de 0,25 mg de alumina.

Os limites de detecção para Br, Cl, F e I, foram estabelecidos para as diferentes técnicas, conforme Tabela 8.

**Tabela 8.** Limites de detecção obtidos por IC, ICP OES, ICP-MS, potenciometria direta com ISE e GF MAS, em µg $g^{-1}$. Com exceção da determinação de I por piroidrólise, em que a massa de amostra foi 0,2 g, para os demais elementos (MIC ou piroidrólise) a massa de amostra foi 0,5 g. O LOD para GF MAS, foi calculado considerando 0,25 mg de amostra.

| Analito | GF MAS | IC | ICP-MS | ICP OES | Potenciometria direta com ISE |
|---|---|---|---|---|---|
| Br | - | 14 | 0,01 | 4 | - |
| Cl | - | 0,8 | 2* | 10 | - |
| F | 7 | 2 | - | - | 3,6 |
| I para MIC | - | 9 | 0,0009 | - | - |
| I para piroidrólise | - | 22,5 | 0,002 | 1,75 | - |

* valor obtido por ICP-MS usando modo DRC.

Como pode ser observado na Tabela 8 e de acordo com o esperado, os LODs para Br, Cl e I foram relativamente mais baixos usando-se a técnica de ICP-MS, sendo que para Cl o equipamento foi operado em modo DRC, que

permite eliminar certas interferências espectrais, devido à formação de espécies poliatômicas, como formação de $^{17}O^{18}O$ ou de $^{34}S^{1}H^{+}$ no plasma.[60,124]

Como existem relatos na literatura[72] sobre problemas na eluição dos halogênios mediante o uso de concentrações de $(NH_4)_2CO_3$ superiores a 3 mmol $L^{-1}$, no presente trabalho, foi necessário a diluição de 10 vezes da amostra, uma vez que a solução final, sem diluição, é de 12,5 mmol $L^{-1}$ de $(NH_4)_2CO_3$. Esta diluição foi testada e foi concordante com um trabalho feito por Mesko.[72] Esse fator de diluição também foi considerado no cálculo do LOD dos halogênios mediante IC.

## 4.9. Comparação dos resultados obtidos mediante os diferentes métodos de preparo das amostras de alumina

Após o desenvolvimento dos métodos de preparo das amostras de alumina para a determinação de halogênios, foi feita a comparação dos resultados obtidos para Br, Cl, F e I. Além da amostra de alumina usada para o desenvolvimento desse trabalho (amostra 1), foram analisadas mais duas amostras de alumina (amostras 2 e 3).

Assim, a extração alcalina, MIC e piroidrólise foram comparadas como métodos de preparo de amostra de alumina para a posterior determinação de halogênios, sendo que as concentrações de Cl e F foram determinadas por IC e Br e I por ICP-MS.

O Cl pode ser determinado por IC, ICP-MS e ICP OES, após extração alcalina, MIC e piroidrólise. Os resultados da concentração de Cl em alumina estão mostrados na Tabela 9.

---

[60] Koppenaal, W. D., Eiden, G. C., Barinaga, C. J., *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 561-570.
[124] Tanner, S. D., Baranov, V. I., Bandura, D. R., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1361-1452.
[72] Mesko, M. F., Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2008, 165 p.

**Tabela 9.** Concentração de Cl (em µg $g^{-1}$) empregando diferentes métodos de preparo de amostra e determinação por IC e ICP-MS no modo DRC (n = 4).

| | Extração alcalina | Piroidrólise | MIC | NAA |
|---|---|---|---|---|
| Amostra 1 | 4121 ± 83 | 4080 ± 158 | 4381 ± 263 | 4182 ± 199 |
| Amostra 2 | 189 ± 10 | 203 ± 6 | 190 ± 12 | 213 ± 15 |
| Amostra 3* | < 2 | < 2 | < 2 | - |

*determinação por ICP-MS no modo DRC.

De acordo com a Tabela 9 e testes estatísticos, para a amostra 1, as concentrações de Cl encontradas foram consideradas estatisticamente iguais. Na amostra 2, os resultados da concentração de Cl obtidos por NAA foram considerados relativamente maiores. Apenas na amostra 3, o Cl foi determinado por ICP-MS operado em modo DRC. Por ter uma concentração relativamente baixa de Cl, este elemento não foi detectado pelas outras técnicas.

Foi feita a comparação das concentrações de F obtidas, após a aplicação dos métodos de preparo de amostra anteriormente citados. Além disso, foi feita a comparação da concentração de F obtida por GF MAS, nas condições citadas na Tabela 3, item 3.5. A Tabela 10 mostra as concentraçcões de F encontradas.

**Tabela 10.** Concentração para F (em µg $g^{-1}$) empregando diferentes métodos de preparo de amostra e determinação por IC (n = 4).

| | Extração alcalina | GF MAS | MIC | Piroidrólise |
|---|---|---|---|---|
| Amostra 1 | 13,0 ± 0,5 | 109 ± 2 | 106 ± 4 | 104 ± 6 |
| Amostra 2 | 15,0 ± 0,6 | 96 ± 6 | 94 ± 6 | 95 ± 10 |
| Amostra 3 | < 3,6 | < 7 | < 3,6 | < 3,6 |

Como pode ser observado na Tabela 10, comparando-se as concentrações de F determinadas por GF MAS com as encontradas mediante os diferentes métodos de preparo de amostra, a piroidrólise e a MIC, pois não foi observada diferença significativa entre os resultados das médias obtidas.

A concentração de F obtida após preparo da amostra por extração alcalina, foi relativamente baixa. Uma possível explicação para isto é que a liberação do F da alumina ocorre em temperatura relativamente alta, somente a partir de 950 °C, conforme visto anteriormente. Assim, quando a 180 °C, temperatura usada na extração alcalina, talvez não seja possível a liberação quantitativa desse halogênio.

Como descrito anteriormente, as determinações de Cl e F foram ser feitas por IC e, para fins ilustrativos, a Figura 25 mostra o cromatograma de uma solução contendo os halogênios após a liberação por piroidrólise, da alumina.

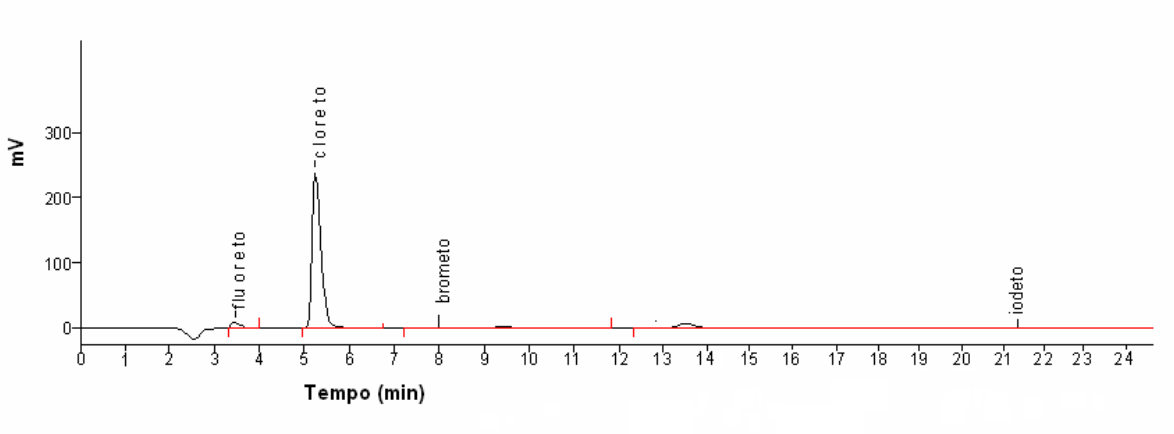


**Figura 25**. Cromatograma obtido para amostra de alumina; halogênios em $(NH_4)_2CO_3$ 1,25 mmol $L^{-1}$ após piroidrólise. Fase móvel: $Na_2CO_3$ 3,2 mmol $L^{-1}$ e $NaHCO_3$ 1,0 mmol $L^{-1}$.

Analisando-se a Figura 25, é possível observar uma boa separação e resolução dos picos de Cl e F. Porém, não foi possível a identificação e quantificação de Br e I, devido à baixa concentração relativa destes na amostra. Salienta-se que foi necessária uma diluição de 10 vezes, para a amostra poder ser introduzida no cromatógrafo pois, em trabalhos anteriores[72,91] foi visto que para 50 mmol $L^{-1}$de $(NH_4)_2CO_3$ ocorre alargamento dos picos. No entanto,

[72] Mesko, M. F., Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2008, 165 p.

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

Mesko[72] observou que usando $(NH_4)_2CO_3$ até 3 mmol $L^{-1}$ não foram observados problemas de eluição dos analitos, e nesta condição, as soluções de referência usadas para a determinação dos halogênios por IC puderam ser feitas em água pura.

Dessa forma, para a determinação dos halogênios no presente trabalho, as amostras foram diluídas 10 vezes, para que a concentração da solução absorvedora seja 1,25 mmol $L^{-1}$. Com isso, foi possível detectar Cl e F na alumina por IC, pois Br e I estão em baixa concentração.

A Tabela 11 mostra os resultados das concentrações de Cl e F em alumina submetida à piroidrólise e posterior determinação dos elementos por diferentes técnicas.

**Tabela 11.** Concentrações de Cl e F (µg $g^{-1}$) em alumina, após piroidrólise, determinados por diferentes técnicas de determinação (n = 4).

| Amostra 1 | GF MAS | IC | ICP OES | NAA | Potenciometria direta com ISE |
|---|---|---|---|---|---|
| Cl | - | 3900 ± 250 | 4080 ± 158 | 4182 ± 199 | - |
| F | 109 ± 2 | 104 ± 6 | - | - | 105 ± 4 |

Não foi observada diferença significativa entre os resultados das concentrações de Cl em alumina determinados por IC e ICP OES após a piroidrólise e por NAA, bem como entre os resultados das concentrações de F determinados por IC e por potenciometria direta com ISE após a piroidrólise e por GF MAS. Dessa forma, foi possível constatar a compatibilidade da piroidrólise com diferentes técnicas de determinação.

Após, foi feita a comparação dos resultados da concentração de Br na alumina, com o uso da piroidrólise, extração alcalina e MIC, sendo que a determinação do analito foi feita por ICP-MS (Tabela 12).

**Tabela 12.** Concentração de Br (µg $g^{-1}$) em alumina, após diferentes métodos de preparo de amostra e determinação por ICP-MS (n = 4).

| | Extração alcalina | MIC | Piroidrólise |
|---|---|---|---|
| Amostra 1 | 0,044 ± 0,001 | 0,043 ± 0,002 | 0,046 ± 0,004 |
| Amostra 2 | 0,060 ± 0,004 | 0,061 ± 0,003 | 0,067 ± 0,006 |
| Amostra 3 | 0,087± 0,008 | 0,095 ± 0,008 | 0,107± 0,013 |

Não foi observada diferença significativa entre os resultados da concentração de Br obtidos através da extração alcalina, da MIC e da piroidrólise. Verificou-se que a liberação de Br na alumina por extração alcalina ocorre pode em temperaturas relativamente mais baixas, em torno de 180 °C, em comparação à temperatura para a liberação do F, em 950 °C, mediante a piroidrólise, por exemplo.

Quanto ao I, não foi possível a sua determinação na alumina após a extração alcalina, pois a concentração deste analito estava abaixo do LOD. Porém, foi possível a utilização da piroidrólise e da MIC (Tabela 13) para a liberação de I da alumina, sendo sua determinação feita por ICP-MS. Cabe ressaltar que, foi necessário o uso de $V_2O_5$ como acelerador para a liberação do I da alumina mediante a piroidrólise, enquanto que para a liberação de I por MIC foi necessário no mínimo 0,3 g de amostra e 0,5 g de celulose microcristalina.

**Tabela 13.** Concentração de I (µg $g^{-1}$) encontrada na alumina após piroidrólise e MIC. Determinação por ICP-MS (n = 4).

| | Extração alcalina | MIC | Piroidrólise |
|---|---|---|---|
| Amostra 1 | - | 0,040 ± 0,007 | 0,045 ± 0,004 |
| Amostra 2 | - | 0,038 ± 0,004 | 0,047 ± 0,006 |
| Amostra 3 | - | <0,001 | <0,001 |

Através de análise estatística, não foi observada diferença significativa entre a concentração de I obtida através da piroidrólise e da MIC, sendo estes dois métodos apropriados para o preparo de amostra de alumina para avaliar a determinação de I.

Testes de recuperação dos halogênios foram também feitos para avaliar a extração alcalina, a piroidrólise, e a MIC. Foram obtidas recuperações em torno de 95% para todos os analitos. Dessa forma, foi possível garantir que não houve perdas dos analitos durante a aplicação destes métodos.

De acordo com os resultados obtidos, foi possível o desenvolvimento de diferentes métodos de preparo de amostra para a determinação de halogênios em alumina. Alguns métodos, como a extração dos halogênios em água e a fusão, não foram considerados adequados para este fim.

Na Tabela 14 são comparadas algumas condições usadas nos diferentes métodos de preparo de amostra de alumina.

**Tabela 14.** Comparação das condições dos diferentes métodos de preparo de amostra de alumina.

| | Métodos de preparo | | |
|---|---|---|---|
| Parâmetro | Extração alcalina | MIC | Piroidrólise |
| Amostras processadas ($h^{-1}$) | 9 | 8 | 4 |
| Concentração de $(NH_4)_2CO_3$ (mmol $L^{-1}$) | 500 | 50 | 50 |
| Custo relativo da instrumentação dos sistemas de preparo | alto | alto | baixo |
| Elementos determinados | Br e Cl | Br, Cl, F e I | Br,Cl, F e I |
| Massa máxima de amostra (g) | 1 | 0,5 | 0,5 |
| Separação da matriz da amostra | sim | sim | sim |
| Tempo de preparo e resfriamento (min) | 60 | 30 | 15 |
| Uso de controle de temperatura e pressão | sim | sim | somente temperatura |

Com o uso da extração alcalina foi possível a liberação de Br e Cl em alumina. Além disso, o número amostras processadas, considerando a pesagem até a transferência das soluções para frascos de polipropileno graduados foi de 9 no intervalo de uma hora. Isto porque podem ser colocados 9 copos no mesmo rotor do forno de micro-ondas e aplicar o programa de aquecimento para todas as amostras ao mesmo tempo. Ainda, foi possível a introdução de maior massa de amostra em comparação à MIC e à piroidrólise. Para isto, foi usado um forno de micro-ondas, com copos de PTFE-PFA, com controle de temperatura e pressão durante todo o programa de aquecimento, o que eleva relativamente o custo da aparelhagem usada para a extração alcalina, em comparação com a piroidrólise.

Para a utilização da MIC, de acordo com a Tabela 14, foi possível colocar no suporte até 0,5 g de amostra, pois foi necessário misturar a amostra com um auxiliar para a combustão. Desse modo, a massa total do comprimido, por motivos de segurança, foi de 1 g (0,5 g de alumina + 0,5 g de celulose microcristalina). Usando este método, foi possível a determinação de Br, Cl, F e I em alumina. Pôde-se colocar no rotor até 8 copos com as amostras pressurizando os copos com oxigênio e aplicando o programa de aquecimento por micro-ondas, sendo necessários 30 min para a execução da MIC. No entanto, devido ao uso de copos de quartzo e forno de micro-ondas com sensores de temperatura e pressão, o custo é maior em comparação à piroidrólise.

Para a utilização da piroidrólise, foi possível a introdução de até 0,5 g no tubo reator de alumina. Essa limitação é devido ao máximo de massa que pode ser pesada no suporte que é inserido no tubo reator de quartzo. Mesmo assim, foi possível a determinação de Cl, F, Br e I em alumina e, além disso, o tempo de reação e resfriamento do tubo de quartzo é relativamente menor (15 min). Assim, foi possível a piroidrólise de até 4 amostras por hora. Também não foi necessário o uso de fornos de micro-ondas com sensores para controlar a reação, sendo a sua aparelhagem para a piroidrólise mais barata e de fácil montagem.

Através da extração alcalina, da MIC e da piroidrólise, foi possível a separação dos analitos da matriz da amostra, diminuindo as interferências da matriz da alumina.

Após avaliação dos parâmetros operacionais e condições estabelecidas para os diferentes métodos de preparo de amostra desenvolvidos neste trabalho, a exatidão dos resultados das concentrações dos halogênios foi feita através de comparação estatística (ANOVA, nível de confiança de 95%) e não foi observada diferença significativa entre os resultados obtidos por combustão iniciada por micro-ondas e por piroidrólise para Br, Cl, F e I. Desvios padrão relativos (RSD) menores que 18% foram obtidos para todos os analitos. Portanto, a MIC e a piroidrólise mostraram-se os métodos de preparo de amostra mais adequados para posterior determinação de halogênios em alumina.

# 5. CONCLUSÕES

Após a avaliação dos métodos de preparo de amostra desenvolvidos no presente trabalho, pode-se concluir que foi possível determinar halogênios em alumina mediante extração alcalina (para Br e Cl), GF MAS (para F), MIC (para Cl, F e I) e piroidrólise (para Br, Cl, F e I).

Também foi possível fazer a análise direta da alumina sólida por GF MAS, para a determinação de F. No entanto, foi possível introduzir no atomizador até 0,25 mg de alumina, pois com massas maiores o sinal de fundo foi alto.

A extração dos halogênios em água com e sem aquecimento, bem como a fusão, não foram considerados métodos de preparo de amostra adequados para a determinação de halogênios em alumina. Empregando-se a extração alcalina com aquecimento por micro-ondas, houve a liberação somente de Br e Cl.

No presente trabalho, foi feita pela primeira vez a aplicação da MIC para alumina e, após as otimizações, usando um auxiliar de combustão (celulose microcristalina) foi possível a liberação quantitativa de Br, Cl, F e I. Com isso, a MIC pode ser avaliada para a liberação de halogênios em outras amostras inorgânicas. Além disso, este método de preparo de amostra mostrou-se relativamente rápido e compatível com diferentes técnicas de determinação de halogênios. Para este método, foi necessário o uso de um forno de micro-ondas adequado, necessitando-se de frascos de quartzo, pressurizados, com controle de temperatura e pressão em todos os copos, durante todo o procedimento.

A piroidrólise mostrou-se um método de preparo de amostra relativamente barato, rápido e de fácil manuseio. Foi possível obter uma condição de compromisso onde houve a liberação de Br, Cl, F e I da alumina, usando a $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol $L^{-1}$ como solução absorvedora, tempo de reação de 10 min, temperatura do reator de 950 °C e vazão de ar de 0,2 L $min^{-1}$. Foi possível a introdução de até 0,5 g de amostra no sistema (para a determinação de Br, Cl e F) e somente para a liberação de I foi necessário o uso de $V_2O_5$, mediante mistura de 0,2 g de alumina com 0,4 g de acelerador. Através desse método, foi possível a absorção dos analitos em uma solução que pode ser analisada por diferentes

técnicas de determinação, como a potenciometria direta com ISE, IC, ICP-MS e ICP OES.

Dessa forma, a piroidrólise e a MIC mostraram-se os métodos de preparo de amostra mais adequados para a liberação de halogênios em amostras alumina, sendo que, futuramente, podem ser utilizadas para determinação destes analitos em outros materiais cerâmicos.

1. ABAL, Associação Brasileira de Alumínio, disponível em: <http://www.abal.org.br>, acesso em: 22 nov. 2010.

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. Anderson, R., *Sample pretreatment and separation,* Chichester, John Wiley, 1991, 632 p.

4. Antes, F. G., Decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado por piroidrólise para a determinação de cloro. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 114 p.

5. Antes, F. G., Duarte, F. A., Paniz, J. N. G., dos Santos, M. F., Guimarães, R. C. L., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Chlorine determination in petroleum coke using pyrohydrolysis and DRC-ICP-MS, *At. Spectrosc*. 28 (2008) 157-164.

6. Banks, C. V., Burke, K. E., O'Laughlin, J. W., The determination of fluorine in rare earth fluorides by high temperature hydrolysis, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 239-243.

7. Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, 2003, 110 p.

8. Bartholomew, C. H., Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 17-60.

9. Becker, J. S., Dietze, H. J., State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials, *Int. J. Mass Spectrom.* 228 (2003) 127-150.

10. Berns, E. G., Van der Zwaan, P. W., The pyrohydrolytic determination of fluoride, *Anal.Chim. Acta* 59 (1972) 293-297.

11. Bettinelli, M., Determination of fluoride in environmental standard reference materials with a fluoride ion-selective electrode, *Analyst* 108 (1983) 404-407.

12. Bettinelli, M., Spezia, S., Minoia, C., Ronchi, A., Determination of chlorine, fluorine, bromine, and iodine in coals with ICP-MS and IC, *At. Spectrosc*. 23 (2002) 105-110.

13. Bock, R., *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry,* Wiley: New York, 1979, 444 p.

14. Broekaert, J. A. C., Brandt, R., Leis, F., Pilger, C., Pollmann, D., Tschopel, P., Tolg, G., Analysis of aluminum oxide and silicon carbide ceramic materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom*. 9 (1994) 1063-1070.

15. Broekaert, J. A. C., Graule, T., Jenett, H., Tölg, G., Tschöpel, P., Analysis of advanced ceramics and their basic products, *Fresenius J. Anal. Chem.* 332 (1989) 825-838.

16. 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.

17. Buchanan, R. C. (Ed.), *Ceramic materials for electronics, revised and expanded*, 3rd edition, New York, USA, 2004, 664 p.

18. Caldwell, V. E., Determination of chloride in glass by pyrohydrolysis, *Anal. Chem.* 38 (1966) 1249-1250.

19. Chai, J. Y., Muramatsu, Y., Determination of bromide and iodine in twenty-three geochemical reference materials by ICP-MS, *Geostand. Geoanal. Res.* 31 (2007) 143-150.

20. Chao, J. H., Sun, Y. C., Chen, C. J., Tseng, C. L., Yang, M. H., Determination of trace Al in silicon carbide by epithermal neutron activation, *Appl. Radiat. Isot.* 62 (2005) 561-567.

21. Clarke, D. R., Densification of silicon nitride: effect of chlorine impurities, *J. Am. Ceram. Soc.* (1982) 21-23.

22. Clements, R. L., Sergeant, G. A., Webb, P. J., The determination of fluorine in rocks and minerals by a pyrohydrolytic method, *Analyst* 96 (1971) 51-54.

23. Collins, C. H., Braga, G. L., Bonato, P. S., *Fundamentos de cromatografia*, Ed. UNICAMP, Campinas, 2006, 452 p.

24. Conrad, V. B., Brownlee, W. D., Hidropyrolytic-ion chromatographic determination of fluorine in coal and geological materials, *Anal. Chem.* 60 (1988) 365-369.

25. Dittrich, K., Vorberg, B., Funk, J., Beyer, V., Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 349-363.

26. Domange, L. Réaction d'équilibre de la vapeur d'eau, a haute température, avec quelques fluorures métalliques, *Ann. Chim*. 7 (1937) 225-297.

27. Domange, L., Worlhuter, M., Sensitivity of uranium flouride $UF_4$ towards water vapor, *Compt. Rend.* 228 (1949) 1591-2.

28. Doolan, K. J., A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals, *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.

29. Dressler, V. L., Pozebon, D., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolysis decomposition, *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.

30. Dressler, V. L., Pozebon, D., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Determination of fluorine in coal using pyrohydrolysis for analyte separation, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 334-338.

31. 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.

32. Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J., *The handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 3966 p.

33. Evseeva, T. I., Poletaeva, I. L., Zemlyanukhina, N. A., Pavlova, I. V., Rybin, A. M., Malykh, M. Y., Fedorova, L. A., Determination of fluorine and chlorine in oxides and metals using the method of ionic chromatography, *Radiochemistry* 31 (1989) 125-128.

34. Farzaneh, A., Troll, G., Pyrohydrolysis for the rapid determination of chlorine traces in silicate and non-silicate minerals and rocks, *Fresenius J. Anal. Chem.* 192 (1978) 193-295.

35. Fecher, P., Nagengaste, A., Trace analysis in high matriz aqueous solution using heluim microwave induced plasma mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 1021-1027.

36. Fender, M. A., Butcher, D. J., Comparison of deuterium arc and Smith-Hieftje background correction for graphite furnace molecular absorption spectrometry of fluoride and chloride, *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 167-176.

37. Flores, E. L. M., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 918-923.

38. 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) 3525-3529.

39. Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Barin, J. S., Knapp, G., Determination of halogens in coal after digestion using microwave-induced combustion technique, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.

40. Forzatti, P., Lietti, L., Catalyst deactivation, *Catal. Today* 52 (1999) 165-181.

41. Frémy, A., Recherches sur les fluorures, *Ann. Chim. Phys*. 47 (1856) 5-50.

42. Gahler, A. R., Porter, G., Pyrohydrolytic determination of chloride in titanium sponge, *Anal. Chem.* 29 (1957) 296-298.

43. Garvie, R. C., Hannink, R. H. J., Pascoe, R. T., Ceramic steel?, *Nature* 258 (1975) 703-704.

44. Gleisner, H., Einax, J. W., Mores, S., Welz, B., Carasek, E., A fast and accurate method for the determination of total and soluble fluorine in toothpaste using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and its comparison with established techniques, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 54 (2011) 1040 - 1046.

45. Gleisner, H., Welz, B., Einax, J. W. Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 864 - 869.

46. Habashi, F., A short history of hydrometallurgy, *Hydrometallurgy* 79 (2005) 15-22.

47. Haider, C. (Ed.), Eletrodos em potenciometria, Metrohm, Suíça, 2004, 24 p.

48. Hall, G. E. M., Vaive, J. A., Determination of sulfur at low-levels in standard reference materials by pyrohydrolysis/ion chromatography. *Geostandard Newslett.*13 (1989) 1-4.

49. Heitmann, U., Becker-Ross, H., Florek, S., Huang, M. D., Okruss, M., Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 1314-1320.

50. Hempel, W., Reactionen bei hoher temperature und hohem drucke, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 23 (1890) 3388-3392.

51. Hind, A. R., Bhargava, S. K., Grocott, S. C., The surface chemistry of Bayer process solids: a review, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 149 (1999) 359-374.

52. Hoehne, L., Bartz, F. R., Bizzi, C. A., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of Cd in blood by microwave-induced combustion coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 978-984.

53. Homeier, E. H. J., Kot, R. J., Bauer, L. J., Genualdi, J. T., Dissolution of α-alumina for elemental analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 829-834.

54. Isoyama, H., Uchida, T., Nagashima, T., Ohira, O., Ultrasonic grinding of fine ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using slurry nebulization technique, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1370-1374.

55. Iwasaki, M., Ishikawa, N., Pyrohydrolysis reactions of $UF_4$ and $UO_2F_2$ - effect of oxygen on reactions, *J. Nucl. Sci. Technol.* 20 (1983) 400-404.

56. Jakubowski, N., Tittes, W., Pollmann, D., Stuewer, D., Comparative analysis of aluminium oxide powders by inductively coupled plasma mass spectrometry with low and high mass resolution, *J. Anal. At. Spectrom.* 11(1996) 797-803.

57. Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry,* Blackie, New York, USA, 1992, 380 p.

58. Kerness, N. D., Hossaint, T. Z., Mcguire, S. C., Impurity study of alumina and aluminum nitride ceramics: microelectronics packaging applications, *Appl. Radiat. Isot.* 48 (1997) 5-9.

59. Kolar, D., Chemical research needed to improve high-temperature processing of advanced ceramic materials, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1425-1448.

60. Koppenaal, W. D., Eiden, G. C., Barinaga, C. J., Collision and reaction cell in atomic mass spectrometry: development, status, and application*, J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 561-570.

61. Krengel-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.

62. Krivan, V., Franek, M., Multi-element analysis of aluminum-based ceramic powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 199-207.

63. Krivan, V., Hauptkorn, S., Gercken, B., Pavel, J., Determination of trace impurities in high-purity quartz by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using the slurry sampling technique, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 421-428.

64. Krug, F. J., (Ed), *Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, São Paulo, Brasil, 2008, 340 p.

65. Kumar, S. D., Venkatesh, K., Maiti, B., Determination of chloride in nuclear-grade boron carbide by ion chromatography, *Chromatographia* 59 (2004) 243-245.

66. Langenauer, M., Krähenbühl, U., Determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine in seven geochemical reference samples, *Geostandard Newslett.* 16 (1992) 41-44.

67. Langenauer, M., Krähenbühl, U., Determination of fluorine and iodine in biological materials, *Anal. Chim. Acta* 274 (1993) 253-256.

68. Mann, S., Geilenberg, B., Broeckaert, J. A. C., Jansen, M., Digestion methods for advanced ceramic materials and subsequent determination of silicon and boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 975-979.

69. Marczewski, M., Derewinski, M., Malinowski, S., The influence of gaseous chlorine on the chemical and catalytic properties of alumina, *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983) 93-97.

70. Mckinley, G. J., Wendt, H. F., Determination of boron in refractory borides by pyrohydrolysis, *Anal. Chem.* 37 (1965) 947-950.

71. Merten, D., Broekaert, J. A. C., Brandtc, R., Jakubowskic, N., Analysis of $ZrO_2$ powders by microwave assisted digestion at high pressure and ICP atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1093-1098.

72. Mesko, M. F., Determinação de halogênios em carvão, coque petroquímico e alimentos após combustão iniciada por micro-ondas, Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2008, 165 p.

73. Mester, Z., Sturgeon, R. E., (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier: Amsterdam, 2003, 1286 p.

74. Metrohm. Metrohm Ion Analysis, Suíça, disponível em <http://www.metrohm.com>, acesso em 25 nov. 2009.

75. Metrohm. Monografia, Práticas em cromatografia de íons, uma introdução, 2ª edição. Metrohm, Suíça, 2006.

76. Meyer, V. R., *Practical high-performance liquid chromatography*, John Wiley & Sons, Saint Gallen, 1998, 426 p.

77. Mierzwa, J., Yang, M. H., Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of metal impurities in slurries of aluminium oxide, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 667-671.

78. Milestone-ETHOS 1, Itália, disponível em <http://www.milestonesrl.com/analytical/products-microwave-digestion-ethos-one.html>, acesso em 25 nov. 2009.

79. Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry,* John Willey & Sons, New York, 1998, 964 p.

80. Moulson, A. J., Herbert, J. M., *Electroceramics,* 2nd edition, Wiley, Chichester, Inglaterra, 2003, 557 p.

81. Nakanea, K., Uwaminoa, Y., Morikawaa, H., Tsugea, A., Ishizuka, T., Determination of trace impurities in high-purity aluminium oxide by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 369 (1998) 79-85.

82. Nardozzi, M. J., Lewis, L. L., Pyrolytic separation and determination of fluoride in raw materials, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1261-1264.

83. Newman, A. C. D., A simple apparatus for separating fluorine from aluminosilicates by pyrohydrolysis, *Analyst* 93 (1968) 827-831.

84. Nölte, J., *ICP Emission Spectrometry - A practical guide,* Wiley, VCH, New York, USA, 2003, 267 p.

85. Ohashi, M., Nakamura, Y. Iida, Y., Effect of fluorine impurity on the oxidation of silicon oxynitride ceramics doped with gandolinum oxide, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5725-5729.

86. Painter, G., Becher, Kleebe, H.-J., Pezzotti, G., First-principles study of the halogen dopants on the properties of intergranular films in silicon nitride ceramics, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 064113-1 -064113-11.

87. Paul, R. L., Lindstrom, R. M., Prompt gamma-ray analysis: fundamentals and applications, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 43 (2000) 181-189.

88. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Engel, R. G., *Introduction to organic laboratory technique – a microscale approach,* 3rd edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, USA, 1999, 773 p.

89. Pavlík, V., Water extraction of chloride, hydroxide and other ions from hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 895-906.

90. Peddy, R. V. C., Kalpana, G., Koshy, V., Determination of the platinium, rhenium and chlorine contents of alumina-based catalysts by fluorescence spectrometry, *Analyst* 116 (1991) 847-850.

91. Pereira, J. S. F., Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 130 p.

92. Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *J. Chromatogr. A* 1213 (2008) 249-252.

93. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.

94. PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Sotware Guide, 1009620 A, 2003, Canadá.

95. Picoloto, R. S., Determinação de elementos traço em solo por ICP-MS após volatilização empregando combustão iniciada por micro-ondas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, 75 p.

96. Pollman, D., Leis, F., Tölg, G., Tschöpel, P., Broekaert, J. A. C., Multielement trace determination in $Al_2O_3$ ceramic powders by inductively coupled plasma mass spectrometry with special reference to on-line trace preconcentration*, Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994) 1251-1258.

97. Ponikvar, M., Liebman, J. F., Paradoxes and paradigms: observation on pyrohydrolytic decomposition of fluorine-containg materials and accompanying thermochemistry, *Struct. Chem.* 17 (2006) 75-78.

98. Powell, R. H., Menis, O., Separation of fluoride from inorganic compounds by pyrolysis, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.

99. Prichard, E., MacKay, G. M., Points, J., (Eds), *Trace analysis: a structured approach to obtaining reliable results,* Cambrigde, 1996, 404 p.

100. Prideaux, E. B. R., Roper, E. C., Journal of Chemical Society, p. 898, 1929. In: Bock, R. *A Handbook of sample decomposition methods in analytical chemistry, Glasgow*, International Textbook, 1979, 444 p.

101. Rae, J. E., Malik, S. A., The determination of iodine in geochemical samples: the use of pyrohydrolytic decomposition, *Chemosphere* 33 (1996) 2121-2128.

102. Reid, H. J., Bashammakh, A. A., Goodall, P. S., Landon, M. R., O'Connor, C., Sharp, B. L., Determination of iodine and molybdenum in milk by quadrupole ICP-MS, *Talanta* 75 (2008) 189-197.

103. Ribani, M., Collins, C. H., Bottoli, C. B. G., Validation of chromatographic methods: evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole, J*. Chromatogr. A*1165 (2006) 201-205.

104. Rice, T. D., Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement, *Talanta* 35 (1988) 173-178.

105. Rödel, J., Kounga, A. B. N., Weissenberger-Eibl, M., Koch, D., Bierwisch, A., Rossner, W., Hoffmann, M. J., Danzer, R., Schneider, G., Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2025, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1549-1560.

106. Sakurai, H., Fukuda, M., Hayashibe, Y., Sayama, K., Masumoto, K, Ohtsuki, T., Determination of fluorine in standard rocks by photon activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 217 (1997) 267-271.

107. Salakhutdinov, N. F., Volcho, K. P., Il'ina, i. V., Korchagina, D. V., Tatarova, L. E., Barkhash, V. A., New reactions of isoprenoid olefins with aldehydes promoted by $Al_2O_3$-$SiO_2$ catalysts, *Tetrahedron* 54 (1998) 15619-15642.

108. Santos, M. C., Nóbrega, J. A., Direct analysis of clay and refractory materials slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing using the simplified generalized standard additions method, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 93-96.

109. Sastri, C. S., Blondiaux, G., Möller, P., Petri, H., Determination of chlorine in metals and ceramic materials by low energy deuteron activation analysis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B* 119 (1996) 425-428.

110. Schäefer, H., Läubli, M., Dörig, R. (Eds) Monografh, Ion chromatography, Metrohm, Suíça, 2003, 54 p.

111. Schnetger, B., Muramatsu, Y., Determination of halogens, with special reference to iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement, *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.

112. Schnetger, B., Muramatsu, Y., Yoshida, S., Iodine (and other halogens) in twenty six geological reference materials by ICP-MS and ion cromatography, *Geost. Newsl*. (2008) 181-186.

113. Silva Filho, E. B., Alves, M. C. M., Da Motta, M., Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas, *Matéria (Rio J.)* 12 (2007) 322-338.

114. Singh, R. P., Alam, K., Redwan, D. S., Abbas, N. M., Determination of chlorine in platinum-rhenium alumina-based reforming catalyst by ion chromatography, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1924-1927.

115. Sômiya, S., Aldinger, F., Claussen, N., Spriggs, R. M., Uchino, K., Koumoto, K., Kaneno, M., *Handbook of advanced ceramics, vol II: processing and their applications*, Elsevier Inc., London, UK, 2003, 495 p.

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

117. Suh, T. S., Kim, H. J., Kwak, C. H., Paik, H. N., An investigation on the processes for the purification of alumina by using the wash-grinding method, *Advanced Power Technol.* 6 (1995) 111-123.

118. Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989, 325 p.

119. Surak, J. G., Fisher, D. J., Burros, C. L., Bate, L. C., Apparatus for pyrohydrolytic determination of fluorides, *Anal. Chem.* 32 (1960) 117-119.

120. Susano, C. D., White, J. C., Lee, J. E., Apparatus for pyrohydrolytic determination of fluoride and other halides, *Anal. Chem.* 27 (1955) 453-454.

121. Taflick, T., *Decomposição de suplemento alimentar mineral por piroidrólise para a determinação de halogênio*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2006, 72 p.

122. Tan, S. H., Horlick, G., Background spectral features in inductively coupled plasma/mass spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 40 (1986) 445-460.

123. Tanaka, I., Igashira, K., Kleebe, H.-J., Rühle, M., High-temperature strength of fluorine-doped silicon nitride, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 275-277.

124. 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.

125. Tarazona-Martinez, M.R., Fernandez-Suarez, G.P., Cardin, M.J., Fluorine in Asturian coals, *Fuel* 73 (1994) 1209-1213.

126. Tatár, E., Varga, I., Záray, G., Microwave assisted dissolution of aluminium oxide samples, *Microchim. Acta* 111 (1993) 45-54.

127. Tianyou, P., Zucheng, J., Yongchao, Q., Slurry sampling of silicon nitride powder combined with fluorination assisted electrothermal vaporization for direct determination of titanium, yttrium and aluminum by ICP-AES, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1049-1053.

128. Tsunoda, K. I., Chiba, K., Haraguchi, H., Fuwa, K., Platinum atomic lines for determination of ultratrace fluoride by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 51 (1979) 2059-2061.

129. V'yunov, O. I., Belous, A. G., Kovalenko, L. L., Zinchenko, V. F., timukhin, E. V., effect of fluorine doping on the microstructure and electrical properties of barium-titanate-based ceramics, *Inorg. Mater*. 43 (2007) 1330-1335.

130. Varga, I., Csempesz, F., Záray, G., Effect of pH of aqueous ceramic suspensions on colloidal stability and precision of analytical measurements using slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 51 (1996) 253-259.

131. Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H. Saito, I., Microwave digestion with $HNO_3/H_2O_2$ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP OES and ICP-MS, *Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 115-124.

132. Wang, Z., Qiu, D., Tao, T., Yang, P., Direct determination of trace metals in boron carbide by slurry introduction axial viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom*. 24 (2009) 1258-1261.

133. Wang, Z., Xue, D., Chen, X., Lu, B., Ratajczak, H., Mechanical and biomedical properties of hydroxyapatite-based gradient coating on $\alpha$-$Al_2O_3$ ceramic substrate, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1675-1681.

134. Wang, Z., Zheming, N., Qiu, D., Taoa, G., Yang, P., Characterization of stability of ceramic suspension for slurry introduction in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and application to aluminium nitride analysis, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 315-319.

135. Warf, J. C., Analytical Chemistry of Manhattan Project, National Nuclear Energy Series, first Ed., Division Vlll, v. 1, New York, McGraw-Hill, 1950, 729 p.

136. Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., Pyrohydrolysis in the determination of fluorine and other halides, *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.

137. Watanabe, M., Narukama, A., Determination of fluorine in silicon nitride by pyohydrolysis/ion chromatography, *Bunseki Kagaku* 49 (2000) 583-586.

138. Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., *High-resolution continuum source AAS*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2005, 302 p.

139. Welz, B., Lepri, F. G., Araújo, R. G. O., Ferreira, S. L. C., Huang, M-D., Okruss, M., Becker-Ross, H., Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces - A review., *Anal. Chim. Acta* 647 (2009) 137-148.

140. Welz, B., Sperling, M., *Atomic absorption spectrometry*, Weinheim: Wiley-VHC, New York, 1999, 941 p.

141. Wende, M. C., Broekaert, J. A. C., Investigations on the use of chemical modifiers for the direct determination of trace impurities in $Al_2O_3$ ceramic powders by slurry electrothermal evaporation coupled with inductively-coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 513-520.

142. Whitehead, D., Thomas, J. E., Use of a nebulizer in pyrohydrolytic decomposition of silicate materials for determination of fluoride and chlorine, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2421-2423.

143. Xiang, G., Hu, B., Jiang, Z., Gong, C., A comparison of slurry sampling electrothermal vaporization and slurry nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of trace impurities in titanium dioxide powder, *J. Mass Spectrom.* 41 (2006) 1378-1385.

144. Yang, Z., Jiang, Z., Li, S., Direct determination of trace impurities in niobium pentaoxide solid powder with slurry sampling fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 387-391.

145. Zaidi, J. H., Waheed, S., Ahmed, S., Determination of trace impurities in nickel based alloy using neutron activation analysis, *J. Anal. Nuclear Chem.* 242 (1999) 259-263.

146. Zamechek, W., Determination of the elemental compositor of zeolitic materials. In: Robison, H. *Verified syntheses of zeolitic materials*, Elsevier: Batom Rouge, USA, 2001, 272 p.

147. Zimova, M., Webb, S. L., The combine effects of chlorine and fluorine on the viscosity of aluminosilicate melts, *Goechim. Cosmochim. Acta* 71 (2007) 1553-1562.

# ANEXO

**Tabela A-1**: Resultados das concentrações dos halogênios. As concentrações de Br e I foram determinadas por ICP-MS e Cl e F foram determinadas IC. Os resultados estão em µg $g^{-1}$. .....129

**Tabela A-2:** Resultados da concentração de Cl, após extração alcalina obtida por diferentes concentrações $(NH_4)_2CO_3$. Os resultados estão em µg $g^{-1}$. .....130

**Tabela A-3:** Resultados da concentração de F, após extração alcalina obtida por diferentes concentrações $(NH_4)_2CO_3$. Os resultados estão em µg $g^{-1}$. .....131

**Tabela A-4:** Resultados da concentração de Br, após extração alcalina obtida por diferentes concentrações $(NH_4)_2CO_3$. Os resultados estão em µg $g^{-1}$. .....132

**Tabela A-5:** Efeito da massa amostra adicionada a 0,5 g de celulose na liberação de Br, Cl, F e I em alumina por MIC. Os resultados estão em µg $g^{-1}$. .....133

**Tabela A-6:** Influência da solução absorvedora na coleta de halogênios liberados da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.....134

**Tabela A-7:** Influência da concentração de $(NH_4)_2CO_3$ usada para a absorção de halogênios em alumina liberados por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.....135

**Tabela A-8:** Influência da temperatura para a liberação dos halogênios da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.....136

**Tabela A-9:** Efeito do tempo de aquecimento para a liberação dos halogênios da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.....137

**Tabela A-10:** Influência vazão de ar para o transporte dos halogênios liberados da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.....138

**Tabela A-11:** Influência do uso de acelerador na liberação dos halogênios da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.....139

**Tabela A-12:** Influência da massa de amostra e massa de acelerador para a liberação dos halogênios da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.....140

**Tabela A-13:** Efeito da massa de amostra na liberação de halogênios em alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$. .....141

**Tabela A-1:** Resultados das concentrações dos halogênios. As concentrações de Br e I foram determinadas por ICP-MS e Cl e F foram determinadas IC. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Elemento | Extração dos halogênios em água | Extração dos halogênios em água com aquecimento | Extração alcalina $(NH_4)_2CO_3$ 1 mol $L^{-1}$ | NAA | GF MAS |
|---|---|---|---|---|---|
| Br | <0,01 | <0,01 | 0,044 ± 0,001 | - | - |
| Cl | 732 ± 10 | 3405 ± 39 | 4121 ± 83 | 4182 ± 199 | - |
| F | < 2,0 | < 2,0 | 13,0 ± 0,5 | - | 109 ± 2 |
| I | <0,0009 | <0,0009 | <0,0009 | - | - |

**Tabela A-2**: Resultados da concentração de Cl, após extração alcalina obtida por diferentes concentrações $(NH_4)_2CO_3$. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Elemento | $(NH_4)_2CO_3$ 0,10 mol $L^{-1}$ | $(NH_4)_2CO_3$ 0,25 mol $L^{-1}$ | $(NH_4)_2CO_3$ 0,50 mol $L^{-1}$ | $(NH_4)_2CO_3$ 1,00 mol $L^{-1}$ | NAA |
|---|---|---|---|---|---|
| Cl | 3400 ± 180 | 3750 ± 160 | 4050 ± 175 | 4182 ± 199 | 4182 ± 199 |

**Tabela A-3**: Resultados da concentração de F, após extração alcalina obtida por diferentes concentrações $(NH_4)_2CO_3$. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Elemento | $(NH_4)_2CO_3$ 0,10 mol $L^{-1}$ | $(NH_4)_2CO_3$ 0,25 mol $L^{-1}$ | $(NH_4)_2CO_3$ 0,50 mol $L^{-1}$ | $(NH_4)_2CO_3$ 1,00 mol $L^{-1}$ | GF MAS |
|---|---|---|---|---|---|
| F | 9,0 ± 0,5 | 12,0 ± 0,6 | 13,0 ± 0,5 | 14,0 ± 0,6 | 109 ± 2 |

**Tabela A-4:** Resultados da concentração de Br, após extração alcalina obtida por diferentes concentrações $(NH_4)_2CO_3$. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Elemento | $(NH_4)_2CO_3$ 0,10 mol $L^{-1}$ | $(NH_4)_2CO_3$ 0,25 mol $L^{-1}$ | $(NH_4)_2CO_3$ 0,50 mol $L^{-1}$ | $(NH_4)_2CO_3$ 1,00 mol $L^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Br | 0,021 ± 0,004 | 0,026 ± 0,005 | 0,042 ± 0,004 | 0,043 ± 0,003 |

**Tabela A-5**: Efeito da massa amostra adicionada a 0,5 g de celulose na liberação de Br, Cl, F e I em alumina por MIC. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Massa (g) | Br | Cl | F | I |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 | <0,02 | 4025 ± 338 | 98 ± 9 | <0,0009 |
| 0,2 | <0,02 | 4288 ± 387 | 95 ± 7 | 0,040 ± 0,008 |
| 0,3 | 0,045 ± 0,014 | 4144 ± 168 | 107 ± 9 | 0,044 ± 0,006 |
| 0,4 | 0,045 ± 0,005 | 4058 ± 234 | 102 ± 5 | 0,041 ± 0,004 |
| 0,5 | 0,044 ± 0,008 | 4145 ± 158 | 106 ± 9 | 0,043 ± 0,002 |
| NAA | - | 4182 ± 199 | - | - |
| GF MAS | - | - | 109 ± 2 | - |

**Tabela A-6:** Influência da solução absorvedora na coleta de halogênios liberados da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Solução absovedora | Br | Cl | F | I |
|---|---|---|---|---|
| Sem solução absorvedora | 0,036 ± 0,002 | 3578 ± 250 | 108 ± 19 | 0,0028 ± 0,0006 |
| $H_2O$ | 0,038 ± 0,003 | 3598 ± 190 | 101 ± 8 | 0,0094 ± 0,0002 |
| $(NH_4)_2CO_3$ | 0,045 ± 0,005 | 4080 ± 158 | 108 ± 2 | 0,0170 ± 0,0003 |
| $NH_4OH$ | 0,037 ± 0,010 | 3967 ± 381 | 104 ± 6 | 0,0015 ± 0,0006 |
| $Na_2SO_3$ | 0,040 ± 0,014 | 3538 ± 148 | 104 ± 5 | 0,0012 ± 0,0007 |
| NAA | - | 4182 ± 199 | - | - |
| GF MAS | - | - | 109 ± 2 | - |

**Tabela A-7**: Influência da concentração de $(NH_4)_2CO_3$ usada para a absorção de halogênios em alumina liberados por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Concentração de $(NH_4)_2CO_3$ (mmol $L^{-1}$) | Br | Cl | F | I |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,026 ± 0,002 | 3400 ± 260 | 107 ± 18 | 0,0028 ± 0,0002 |
| 10 | 0,030 ± 0,003 | 3589 ± 210 | 102 ± 9 | 0,0046 ± 0,0003 |
| 25 | 0,035 ± 0,005 | 4080 ± 168 | 108 ± 5 | 0,0090 ± 0,0005 |
| 50 | 0,045 ± 0,010 | 4100 ± 352 | 105 ± 7 | 0,0160 ± 0,0008 |
| 100 | 0,043 ± 0,014 | 4090 ± 168 | 105 ± 6 | 0,0160 ± 0,0014 |
| NAA | - | 4182 ± 199 | - | - |
| GF MAS | - | - | 109 ± 2 | - |

**Tabela A-8:** Influência da temperatura para a liberação dos halogênios da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Temperatura (°C) | Br | Cl | F | I |
|---|---|---|---|---|
| 550 | 0,039 ± 0,007 | 2897 ± 298 | 6 ± 2 | < 0,002 |
| 650 | 0,041 ± 0,007 | 3793 ± 114 | 9 ± 2 | 0,0045 ± 0,0004 |
| 750 | 0,042 ± 0,006 | 4115 ± 84 | 15 ± 2 | 0,0060 ± 0,0004 |
| 850 | 0,040 ± 0,005 | 4049 ± 105 | 39 ± 2 | 0,0121 ± 0,0004 |
| 950 | 0,045 ± 0,003 | 4145 ± 180 | 109 ± 8 | 0,0149 ± 0,0006 |
| 1050 | 0,043 ± 0,003 | 4080 ± 158 | 104 ± 9 | 0,0151 ± 0,0008 |
| NAA | - | 4182 ± 199 | - | - |
| GF MAS | - | - | 109 ± 2 | - |

**Tabela A-9**: Efeito do tempo de aquecimento para a liberação dos halogênios da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Tempo de aquecimento (min) | Br | Cl | F | I |
|---|---|---|---|---|
| 2,5 | 0,017 ± 0,007 | 3272 ± 260 | 21 ± 4 | 0,0040 ± 0,0005 |
| 5 | 0,046 ± 0,004 | 3760 ± 240 | 69 ± 3 | 0,0090 ± 0,0004 |
| 10 | 0,045 ± 0,003 | 4120 ± 184 | 109 ± 7 | 0,0150 ± 0,0030 |
| 15 | 0,049 ± 0,003 | 4109 ± 108 | 105 ± 5 | 0,0180 ± 0,0040 |
| 20 | 0,048 ± 0,003 | 4133 ± 96 | 102 ± 9 | 0,0200 ± 0,0020 |
| NAA | - | 4182 ± 199 | - | - |
| GF MAS | - | - | 109 ± 2 | - |

**Tabela A-10**: Influência vazão de ar para o transporte dos halogênios liberados da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Vazão de ar (L $min^{-1}$) | Br | Cl | F | I |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,039 ± 0,006 | 3820 ± 325 | 53 ± 10 | 0,0040 ± 0,0010 |
| 0,2 | 0,045 ± 0,004 | 4115 ± 259 | 109 ± 7 | 0,0180 ± 0,0020 |
| 0,4 | 0,038 ± 0,005 | 3906 ± 375 | 97 ± 7 | 0,0130 ± 0,0020 |
| NAA | - | 4182 ± 199 | - | - |
| GF MAS | - | - | 109 ± 2 | - |

**Tabela A-11**: Influência do uso de acelerador na liberação dos halogênios da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| $V_2O_5$/ tempo | Br | Cl | F | I |
|---|---|---|---|---|
| sem $V_2O_5$, 5 min | 0,040 ± 0,004 | 3776 ± 234 | 69 ± 4 | 0,0080 ± 0,0004 |
| com $V_2O_5$, 5 min | 0,040 ± 0,003 | 3800 ± 247 | 70 ± 2 | 0,0140 ± 0,0020 |
| sem $V_2O_5$, 10 min | 0,044 ± 0,004 | 4115 ± 184 | 110 ± 4 | 0,0160 ± 0,0030 |
| com $V_2O_5$, 10 min | 0,045 ± 0,005 | 4095 ± 190 | 112 ± 3 | 0,0340 ± 0,0020 |
| sem $V_2O_5$, 15 min | 0,044 ± 0,003 | 4105 ± 185 | 109 ± 4 | 0,0148 ± 0,0030 |
| com $V_2O_5$, 15 min | 0,043 ± 0,004 | 4099 ± 189 | 108 ± 5 | 0,0350 ± 0,0030 |
| NAA | - | 4182 ± 199 | - | - |
| GF MAS | - | - | 109 ± 2 | - |

**Tabela A-12**: Influência da massa de amostra e massa de acelerador para a liberação dos halogênios da alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Massa de amostra + massa de $V_2O_5$, respectivamente (mg) | Br | Cl | F | I |
|---|---|---|---|---|
| 200 + 0 | 0,044 ± 0,005 | 4115 ± 184 | 111 ± 3 | 0,0160 ± 0,0030 |
| 200 + 200 | 0,045 ± 0,005 | 4095 ± 190 | 112 ± 4 | 0,0350 ± 0,0030 |
| 200 + 400 | 0,044 ± 0,003 | 4105 ± 185 | 109 ± 4 | 0,0440 ± 0,0050 |
| 200 + 600 | 0,043 ± 0,004 | 4099 ± 189 | 108 ± 5 | 0,0470 ± 0,0070 |
| NAA | - | 4182 ± 199 | - | - |
| GF MAS | - | - | 109 ± 2 | - |

**Tabela A-13**: Efeito da massa de amostra na liberação de halogênios em alumina por piroidrólise. Os resultados estão em µg $g^{-1}$.

| Massa de amostra 1 (g) | Br | Cl | F |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,043 ± 0,002 | 3863 ± 241 | 115 ± 7 |
| 0,2 | 0,046 ± 0,002 | 3816 ± 287 | 112 ± 6 |
| 0,3 | 0,045 ± 0,003 | 3723 ± 317 | 114 ± 5 |
| 0,4 | 0,042 ± 0,004 | 3945 ± 135 | 111 ± 3 |
| 0,5 | 0,044 ± 0,004 | 4015 ± 94 | 108 ± 4 |
| 0,6 | 0,040 ± 0,006 | 3642 ± 341 | 95 ± 9 |
| NAA | - | 4182 ± 199 | - |
| GF MAS | - | - | 109 ± 2 |