

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Letícia Severo Fagundes Pereira

**MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR
DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS EM SOLOS CONTENDO
ELEVADOS E BAIXOS TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA
EMPREGANDO TÉCNICAS DE CROMATOGRAFIA E DE
ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

Santa Maria, RS

2016

**MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR
DETERMINAÇÃO DE HALOGENÍOS EM SOLOS CONTENDO
ELEVADOS E BAIXOS TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA
EMPREGANDO TÉCNICAS DE CROMATOGRAFIA E DE
ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

por

Letícia Severo Fagundes Pereira

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

2016

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciência e Tecnologia
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado

**MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR
DETERMINAÇÃO DE HALOGENÍOS EM SOLOS CONTENDO
ELEVADOS E BAIXOS TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA
EMPREGANDO TÉCNICAS DE CROMATOGRAFIA E DE
ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

Elaborada por


Letícia Severo Fagundes Pereira

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

COMISSÃO EXAMINADORA:


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


Dr. Edson Irineu Müller (UFSM-RS)


Dr. Luiz Frederico Rodrigues (PUC-RS)


Dra. Márcia Foster Mesko (UFPEL-RS)


Dra. Paola de Azevedo Mello (UFSM-RS)

Santa Maria, 11 de agosto de 2016.

Declaração

A pesquisa descrita nesta tese foi totalmente elaborada por mim, e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta tese (ou partes dela) não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Leticia S.F. Pereira

Leticia Severo Fagundes Pereira

AGRADECIMENTOS

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

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo exemplo de dedicação profissional, pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. **Edson Irineu Müller** pelos ensinamentos transmitidos ao longo destes anos e pela participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Luiz Frederico Rodrigues** pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

A Prof. Dra. **Márcia Foster Mesko** pela amizade, pelas valiosas contribuições para este trabalho e pela participação como banca examinadora.

A Prof. Dra. **Paola de Azevedo Mello** pela amizade durante estes anos, colaboração direta neste trabalho, bem como pela participação como banca examinadora.

Aos Profs. Drs, **Fábio Andrei Duarte, Cezar Augusto Bizzi, Rochele Sogari Picoloto, José Neri Gottfried Paniz, Juliano Smanioto Barin, Rodrigo Cordeiro Bolzan e Valderi Luiz Dressler** pelas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho, bem como a amizade e convívio.

Ao **Matheus F. Pedrotti** pelo apoio incondicional e auxílio constante durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do **LAQIA/CEPETRO**, pelo convívio, amizade e companheirismo durante todos estes anos. Agradeço, em especial, a **Michele S. P. Enders, Gabrielle D. Iop e Thaís L. Gatiboni** pela disposição e colaboração constante durante toda a execução deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir e Valéria**, pelo auxílio e exemplo de profissionalismo e dedicação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xviii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS.....	<i>xx</i>
RESUMO.....	<i>xxi</i>
ABSTRACT.....	<i>xxii</i>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 SOLOS.....	4
2.1.1 Halogênios em solos.....	5
2.2 DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS EM SOLOS	6
2.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS UTILIZADOS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS	8
2.3.1 Piroidrólise.....	9
2.3.2 Extração assistida por radiação micro-ondas (MAE).....	10
2.3.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro- ondas (MAWD) utilizando H₂O₂ como solução única para decomposição	11
2.3.4 Combustão.....	12
2.3.4.1 Combustão iniciada por micro-ondas.....	13
2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS	17
2.4.1 Cromatografia de íons (IC).....	17
2.4.2 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	18
2.4.3 Outras técnicas analíticas (ICP-OES e ISE).....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20

3.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	21
3.2 REAGENTES E MATERIAIS.....	25
3.3 AMOSTRAS	27
3.4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE SOLOS	29
3.4.1 Combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado (MIC)	29
3.4.2 Combustão em tubo de quartzo seguida por piroidrólise (QTC-P).. ..	33
3.4.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC).....	34
3.4.4 Extração assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAE-SRC).....	36
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	38
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	39
4.2 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA SOLOS E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS.....	41
4.2.1 Combustão iniciada por micro-ondas	41
4.2.1.1 Solos contendo baixo teor de matéria orgânica (inferior a 10%).....	42
4.2.1.2 Solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%).....	58
4.2.1.3 Solos contendo elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%).....	64
4.2.1.4 Avaliação da exatidão do método de MIC.....	68
4.2.2 Decomposição por combustão em tubo de quartzo seguida por piroidrólise	70
4.2.2.1 Solos contendo elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%).....	71
4.2.2.2 Solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%).....	73
4.2.2.3 Solos contendo baixo teor de matéria orgânica (inferior a 10%).....	75

4.2.2.4	Avaliação da exatidão do método de QTC-P	83
4.2.3	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação	84
4.2.3.1	Solos contendo baixo teor de matéria orgânica (inferior a 10%)	84
4.2.3.2	Solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%)	90
4.2.3.3	Solos contendo elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%)	92
4.2.3.4	Estudo da interferência na determinação de I por ICP-MS	93
4.2.3.5	Avaliação da exatidão do método de MAWD-SRC	100
4.2.4	Extração assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação	101
4.2.4.1	Solos contendo baixo teor de matéria orgânica (inferior a 10%)	102
4.2.4.2	Solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%)	106
4.2.4.3	Solos contendo elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%)	109
4.2.4.4	Avaliação da exatidão do método de MAE-SRC	112
4.2.5	Determinação de halogênios em solos contendo teores variados de matéria orgânica após diferentes métodos de preparo de amostra	113
4.2.6	Considerações finais sobre os métodos de preparo de amostra avaliados	117
5	CONCLUSÕES	123
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

LISTA DE FIGURAS

-
- Figura 1.** Etapas envolvidas no método de MIC. A) Amostra na forma de comprimido; B) adição da solução iniciadora de combustão sobre o papel filtro; C) frasco de combustão contendo o suporte de quartzo (amostra + papel de filtro) e a solução absorvedora; D) pressurização do sistema com oxigênio e E) imagem da combustão após ignição por micro-ondas..... 14
- Figura 2.** Aspecto do solo obtido após as etapas de A) coleta e B) moagem (após a remoção de musgos, raízes e líquens). 27
- Figura 3.** Etapas envolvidas na formação dos comprimidos do solo misturado com celulose: A) pesagem do solo e da celulose, B) mistura do solo e da celulose com auxílio de uma espátula e C) comprimido formado após prensagem..... 30
- Figura 4.** Etapas envolvidas na formação dos invólucros dos solos com filme fino de polietileno: A) formação da cavidade, B) preenchimento da cavidade formada com a amostra, C) fechamento do invólucro com uso de uma pinça, D) fechamento e remoção do excesso de filme de polietileno do invólucro com uso de uma resistência elétrica e E) invólucro de solo formado. 30
- Figura 5.** Vista frontal do frasco de combustão com a abertura feita na capa de proteção para a determinação da temperatura e do tempo de combustão..... 32
- Figura 6.** Esquema do sistema utilizado para a decomposição dos solos por combustão em tubo de quartzo seguida por piroidrólise: 1) regulador de fluxo de oxigênio; 2) acoplador magnético; 3) motor de passo; 4) haste de quartzo; 5) correia; 6) tubos concêntricos de vidro; 7) barqueta de quartzo; 8) bomba peristáltica (introdução de água); 9) forno elétrico; 10) tubo de quartzo; 11) rolhas de silicone; 12) junções de PTFE;

	13) condensador à água e 14) frasco contendo a solução absorvedora.	34
Figura 7.	Etapas envolvidas na decomposição de solo pelo método de MAWD-SRC: A) frasco de PTFE posicionado na parte inferior da cavidade do forno; B) posicionamento do rotor, contendo os frascos, na parte superior da cavidade do forno; C) inserção do rotor no interior do frasco de PTFE e D) fechamento do sistema.....	35
Figura 8.	Fluxograma dos métodos avaliados para a determinação de halogênios em solos contendo teores variados de matéria orgânica.	37
Figura 9.	Aspecto do comprimido da amostra de solo obtido após a decomposição por MIC de 100 mg do solo “A1” com 100 mg de celulose microcristalina (sem etapa de refluxo).	43
Figura 10.	Influência do uso da celulose (100 a 500 mg) na combustão do solo “A1” (100 mg) para a posterior determinação dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 6 mL de NH_4OH 50 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, n = 3). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).	44
Figura 11.	Influência da solução absorvedora na retenção dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 100 mg do solo “A1” + 400 mg de celulose e 6 mL de água ou NH_4OH (10, 25, 50 e 100 mmol L^{-1}) como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, n = 3). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).	45
Figura 12.	Etapas envolvidas na formação dos invólucros com filme de polietileno mais espesso, para acondicionamento dos solos juntamente com o óleo mineral: A) posicionamento do filme de polietileno ao redor do bastão de vidro; B) rompimento do filme com auxílio de uma resistência elétrica; C) invólucro de polietileno formado; D) pesagem do solo com auxílio de uma	

	espátula; E) pesagem do óleo mineral sobre o solo com auxílio de uma seringa e F) invólucro formado (solo + óleo mineral).	49
Figura 13.	Aspecto da solução após a decomposição de 200 mg de óleo mineral por MIC.....	50
Figura 14.	Resultados obtidos para a concentração de halogênios após decomposição por MIC do solo “A1” na forma de: A) Comprimido (ausência de celulose); B) invólucro (ausência do óleo mineral); C) invólucro na presença do óleo mineral (100 mg de solo + 100 mg de óleo); D) invólucro na presença do óleo mineral (25 mg de solo + 100 mg de óleo) e E) comprimido na presença de celulose (100 mg de solo + 400 mg de celulose). Média \pm desvio padrão (n = 3). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).	52
Figura 15.	Temperatura máxima e tempo de combustão obtidos na decomposição de diferentes massas de celulose microcristalina pelo método de MIC (média \pm desvio padrão, n = 2).....	54
Figura 16.	Filtro de quartzo, contendo o óleo mineral, posicionado na parte superior da bomba calorimétrica utilizada.	56
Figura 17.	Avaliação do pH das soluções absorvedoras utilizadas no método de MIC. Os experimentos foram feitos utilizando 400 mg de celulose e 6 mL de água ou NH ₄ OH (10, 25, 50 e 100 mmol L ⁻¹) como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, n = 2).....	58
Figura 18.	Influência do uso da celulose (100 a 500 mg) na combustão do solo “B3” (100 mg) para a posterior determinação dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 6 mL de NH ₄ OH 50 mmol L ⁻¹ como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, n = 3). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).	59
Figura 19.	Aspecto do comprimido da amostra obtido após a decomposição por MIC de 100 mg do solo “B3” com 100 mg de celulose microcristalina (sem etapa de refluxo).	60
Figura 20.	Influência da solução absorvedora na retenção dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 100 mg do solo “B3” +	

- 400 mg de celulose e 6 mL de água ou NH_4OH (10, 25, 50 e 100 mmol L^{-1}) como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). 61
- Figura 21.** Resultados obtidos para a concentração de halogênios após decomposição por MIC do solo “A1” na forma de: A) Comprimido (ausência de celulose); B) invólucro (ausência do óleo mineral); C) invólucro na presença do óleo mineral (25 mg de solo + 100 mg de óleo) e D) comprimido na presença de celulose (100 mg de solo + 400 mg de celulose). Média \pm desvio padrão ($n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). 63
- Figura 22.** Influência do uso da celulose microcristalina (400 mg) na combustão do solo “C2” (100 mg) para a posterior determinação dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 6 mL de NH_4OH 50 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). 65
- Figura 23.** Aspecto da base do suporte obtido após a decomposição por MIC de 100 mg do solo “C2” com 400 mg de celulose microcristalina (sem etapa de refluxo). 66
- Figura 24.** Influência da solução absorvedora na retenção dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 100 mg do solo “C2” (sem o uso de celulose) e 6 mL de água ou NH_4OH (10, 25, 50 e 100 mmol L^{-1}) como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). 67
- Figura 25.** Influência do tempo de aquecimento (2,5 a 15 min) após a combustão do solo “C2” para a posterior determinação dos halogênios (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). 72
- Figura 26.** Influência do uso da celulose microcristalina (400 mg) na combustão do solo “C2” para a posterior determinação dos

- halogênios (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). 73
- Figura 27.** Influência do uso da celulose microcristalina na combustão do solo “B3” para a posterior determinação dos halogênios (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). 74
- Figura 28.** Influência do uso da celulose microcristalina (100, 200 e 400 mg) na combustão do solo “A1” (25 mg) para a posterior determinação dos halogênios (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). 76
- Figura 29.** Influência da concentração da solução absorvedora, do tempo de aquecimento e da temperatura nos resultados obtidos para F após decomposição do solo “A1” (25 mg de solo + 200 mg de celulose). A) experimento feito na temperatura de 1000 °C e 10 min de aquecimento; B) experimento feito na temperatura de 1000 °C e uso de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora e C) experimentos feitos com tempo de aquecimento de 10 min e uso de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC. 77
- Figura 30.** Estudo do pH na combustão de diferentes massas de celulose por QTC-P. Os experimentos foram feitos utilizando 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 2$) 78
- Figura 31.** Aspecto da barqueta de quartzo após a decomposição do solo “A1” na temperatura de 1200 °C. 79

- Figura 32.** Temperatura máxima e tempo de combustão obtidos na decomposição de diferentes massas de celulose microcristalina pelo método de QTC-P (média \pm desvio padrão, n = 2)..... 80
- Figura 33.** Influência da etapa de aquecimento no interior do reator na volatilização dos halogênios dos solos “A1”, “B2” e “C3” após decomposição por QTC-P. Os experimentos foram feitos na presença de celulose e com uso de 6 mL de NH_4OH 25mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, n = 3). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I)..... 82
- Figura 34.** Formação de espuma após a adição de 550 μL de NH_4OH 14,8 mol L^{-1} no frasco contendo 100 mg do solo “A1” e 8 mL de H_2O_2 50%..... 85
- Figura 35.** Aspecto do digerido após a decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC, na temperatura de 225 °C..... 86
- Figura 36.** Cromatogramas obtidos por IC após a decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC. Solução do branco (—): 10 mL de H_2O_2 50% (após o método de MAWD-SRC com aquecimento a 225 °C); digerido do solo “A1” (—): 100 mg de solo + 10 mL de H_2O_2 (após o método de MAWD-SRC com aquecimento a 225 °C) e solução padrão multielementar (—): concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. 1) fluoreto, 2) cloreto, 3) brometo e 4) nitrato..... 87
- Figura 37.** Influência da temperatura na concentração dos halogênios obtida após a decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC (média \pm desvio padrão, n = 3). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão (n = 3), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I). 88
- Figura 38.** Cromatogramas obtidos por IC após a decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC (temperaturas de 150 e 270 °C). Solução do branco (10 mL de H_2O_2 50%) após o método de MAWD-SRC com aquecimento na temperatura de 150 °C (—); solução do branco (10 mL de H_2O_2 50%) após o método de MAWD-SRC com aquecimento na temperatura de 270 °C (—) e solução

- padrão multielementar (—): concentração de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$:
 1) fluoreto, 2) cloreto, 3) brometo e 4) nitrato..... 89
- Figura 39.** Influência da temperatura na concentração dos halogênios obtida após a decomposição do solo “B3” por MAWD-SRC (média \pm desvio padrão, n = 3). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão (n = 3), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I). 91
- Figura 40.** Influência da temperatura na concentração dos halogênios obtida após a decomposição do solo “C2” por MAWD-SRC (média \pm desvio padrão, n = 3). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão (n = 3), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I). 92
- Figura 41.** Perfil da temperatura e da pressão durante o aquecimento de 10 mL de H_2O_2 50% em diferentes temperaturas. 95
- Figura 42.** Influência da temperatura na recuperação de Br, I e na concentração de H_2O_2 residual obtidos após aquecimento das soluções por micro-ondas. A temperatura de 25 °C é referente as determinações feitas na ausência de aquecimento (temperatura ambiente). As linhas contínuas e tracejadas representam a recuperação e o desvio padrão de 100 e 9%, respectivamente (n = 2). Resultados obtidos por ICP-MS (Br e I). 96
- Figura 43.** Concordâncias obtidas para I após a decomposição dos solos “A1”, “B3” e “C2” utilizando diferentes temperaturas (200, 225 e 250 °C) de decomposição e volumes (5 e 10 mL) e concentrações (50 e 30%) da solução de H_2O_2 utilizada como solução digestora (média \pm desvio padrão, n = 3). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão (n = 3), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por ICP-MS. 98

- Figura 44.** Aspecto dos digeridos obtidos após a decomposição dos solos por MAWD-SRC nas condições otimizadas. A) solo “A1”; B) solo “B3” e C) solo “C2”..... 99
- Figura 45.** Aspecto das soluções após a extração do solo “A1” por MAE-SRC com uso de diferentes soluções extratoras (H_2O , NH_4OH 100 mmol L^{-1} e TMAH 100 mmol L^{-1}) nas temperaturas de A) 90 °C e B) 270 °C..... 102
- Figura 46.** Cromatogramas obtidos por IC após a extração do solo “A1” por MAE-SRC utilizando 10 mL de H_2O , NH_4OH e TMAH como soluções extratoras. Extrato do solo “A1” com uso de H_2O (—); Extrato do solo “A1” com uso de NH_4OH 100 mmol L^{-1} (—); Extrato do solo “A1” com uso de TMAH 100 mmol L^{-1} (—) e solução padrão multielementar (—) na concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. 1) fluoreto, 2) cloreto, 3) brometo e 4) nitrato..... 103
- Figura 47.** Influência da temperatura e da solução extratora na concentração dos halogênios obtida após a extração do solo “A1” por MAE-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas pretas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão da concentração dos halogênios, respectivamente, obtidos por MIC ($n = 3$). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I)..... 104
- Figura 48.** Aspecto das soluções após a extração do solo “B3” por MAE-SRC com uso de diferentes soluções extratoras (H_2O , NH_4OH 100 mmol L^{-1} e TMAH 100 mmol L^{-1}) nas temperaturas de A) 90 °C e B) 270 °C..... 107
- Figura 49.** Influência da temperatura e da solução extratora na concentração dos halogênios obtida após a extração do solo “B3” por MAE-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas pretas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão da concentração dos halogênios, respectivamente, obtidos por MIC ($n = 3$). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I)..... 108
- Figura 50.** Aspecto das soluções após a extração do solo “C2” por MAE-SRC com uso de diferentes soluções extratoras (H_2O ,

	NH ₄ OH 100 mmol L ⁻¹ e TMAH 100 mmol L ⁻¹) nas temperaturas de A) 90 °C e B) 270 °C.....	110
Figura 51.	Influência da temperatura e da solução extratora na concentração dos halogênios obtida após a extração do solo “C2” por MAE-SRC (média ± desvio padrão, n = 3). As linhas pretas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão da concentração dos halogênios, respectivamente, obtidos por MIC (n = 3). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I).....	111
Figura 52.	Danos no tubo de quartzo após a decomposição do solo “C1” por QTC-P.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Determinação de halogênios em solos.....	7
Tabela 2.	Condições operacionais utilizadas para a determinação por ICP-MS e ICP-OES.....	24
Tabela 3.	Separação dos solos de acordo com o teor de matéria orgânica presente.....	28
Tabela 4.	Resultados obtidos para a determinação de metais por ICP-MS ^a e ICP-OES ^b em solos contendo teores variados de matéria orgânica (n = 2).....	40
Tabela 5.	Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a concentração de halogênios nos solos do “grupo A” após MIC (com e sem celulose). Os experimentos foram feitos utilizando 100 mg de amostra e 6 mL de NH_4OH 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, n = 3).	46
Tabela 6.	Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a concentração de halogênios nos solos do “grupo B” após MIC (com e sem celulose). A decomposição dos solos por MIC foi feita utilizando 100 mg de amostra e 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, n = 3).....	62
Tabela 7.	Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a concentração de halogênios nos solos do “grupo C” após MIC (com e sem celulose). A decomposição dos solos por MIC foi feita utilizando 100 mg de amostra e 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, n = 3).....	68
Tabela 8.	Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a concentração de halogênios nos CRM de carvão (NIST 1632c) após MIC (média \pm desvio padrão, n = 3).....	69

Tabela 9. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a concentração de halogênios no CRM de carvão após QTC-P (média \pm desvio padrão, $n = 3$).....	83
Tabela 10. Resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos para a concentração de halogênios no CRM de carvão após MAWD-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$).....	100
Tabela 11. Resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos para a concentração de halogênios no CRM de carvão após extração pelo método de MAE-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$).	113
Tabela 12. Condições operacionais utilizadas nos métodos de preparo de amostra para a determinação de halogênios por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I) nos solos dos grupos “A”, “B” e “C”. MO: teor de matéria orgânica (%).	114
Tabela 13. Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I) após os métodos de preparo de amostra avaliados (média \pm desvio padrão, $n = 3$).....	115
Tabela 14. Comparação de alguns parâmetros dos métodos de preparo de amostra avaliados para a determinação de halogênios em solos.....	119

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA, análise de variância

ASTM, do inglês, *American Society for Testing and Materials*

CDTA, ácido ciclohexano diamino tetraacético, do inglês, *cyclohexanediaminetetraacetic acid*

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

d.i., diâmetro interno

EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês, *United States environmental protection agency*

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

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

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

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

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

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

MAE, extração assistida por radiação micro-ondas, do inglês, *microwave-assisted extraction*

MAE-SRC, extração assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação, do inglês, *microwave-assisted extraction using a single reaction chamber*

MAS, espectrometria de absorção molecular, do inglês, *molecular absorption spectrometry*

MAWD, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês, *microwave-assisted wet digestion*

MAWD-SRC, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação, do inglês, *microwave-assisted wet digestion using a single reaction chamber*

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

MO, matéria orgânica

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

NIST, do inglês, *National Institute of Standards and Technology*

PTFE, politetrafluoretileno, do inglês, *polytetrafluoroethylene*

QTC-P, combustão em tubo de quartzo seguida por piroidrólise, do inglês, *quartz combustion tube followed by pyrohydrolysis*

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

TISAB, tampão de ajuste da força iônica total, do inglês, *total ionic strength adjustment buffer*

TMAH, hidróxido de tetrametilamônio, do inglês, *tetramethylammonium hydroxide*

UV, ultravioleta, do inglês, *ultraviolet*

XRF, fluorescência de raios-X, do inglês, *X-ray fluorescence*

RESUMO

Neste trabalho, quatro métodos de preparo de amostra foram avaliados para a posterior determinação de F e Cl por cromatografia de íons (IC) e Br e I por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em solos contendo teores variados de matéria orgânica (entre 8 a 96%). Os seguintes métodos de preparo de amostra foram avaliados: combustão iniciada por micro-ondas (MIC), combustão em tubo de quartzo seguida por pirolíse (QTC-P), decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC) e extração assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAE-SRC). Os métodos de preparo foram aplicados para três grupos de solos, separados de acordo com o teor de matéria orgânica presente: *i*) “grupo A”: baixo teor de matéria orgânica (inferior a 10%); *ii*) “grupo B”: teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%) e *iii*) “grupo C”: elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%). Os resultados obtidos após decomposição dos solos por MIC foram usados como valores de referência para a otimização dos outros métodos de preparo de amostra avaliados. De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que, para os métodos de combustão (MIC e QTC-P), o uso de celulose como auxiliar de combustão foi necessário para a volatilização quantitativa de F, Cl, Br e I dos solos dos grupos “A” e “B”. Por outro lado, para os solos contendo elevado teor de matéria orgânica (grupo “C”), o uso da celulose não foi necessário e resultados quantitativos foram obtidos para os halogênios em ambos métodos de combustão. Com relação aos métodos de MAWD-SRC e MAE-SRC, a determinação de F não foi possível nos três grupos de solos devido às interferências observadas por IC. O uso da MAWD-SRC utilizando H₂O₂ como solução única de decomposição, possibilitou a determinação de Cl, Br e I nos solos com maior teor de matéria orgânica (grupos “B” e “C”), porém, a determinação de Cl não foi possível nos solos contendo baixo teor de matéria orgânica (grupo “A”). Após a extração dos solos por MAE-SRC, foi possível observar que resultados quantitativos para Cl, Br e I somente foram obtidos para o solo utilizado na otimização do método (teor de matéria orgânica de 95%). Quando o método de MAE-SRC foi aplicado para os outros solos contendo teor de matéria orgânica semelhante (grupo “C”), concordâncias inferiores foram obtidas (entre 70 e 80%) para os analitos quando comparado aos valores obtidos pelo método de referência (MIC).

ABSTRACT

In this work, four sample preparation methods were evaluated for further determination of F and Cl by ion chromatography (IC) and Br and I by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in soils with variable organic matter content (in the range of 8 to 96%). The following sample preparation methods were evaluated: microwave-induced combustion (MIC), quartz combustion tube followed by pyrohydrolysis (QTC-P), microwave-assisted acid wet digestion using a single reaction chamber (MAWD-SRC) and microwave-assisted extraction using a single reaction chamber (MAE-SRC). All the methods were applied for three soil groups based on the organic matter content: *i*) group "A": organic matter content lower than 10%; *ii*) group "B": organic matter content about 50% and *iii*) group "C": organic matter content higher than 95%. The results obtained after soils digestion by MIC were used as reference values for optimization of other sample preparation methods evaluated. According to the obtained results, it was possible to observe that for combustion methods (MIC and QTC-P), the use of cellulose was necessary for soils containing organic matter lower or about 50% (groups "A" and "B") for quantitative recoveries of F, Cl, Br and I. On the other hand, for soils containing higher organic matter content (higher than 95%, group "C"), the use of cellulose was not necessary and quantitative results were obtained for all the halogens for both combustion methods. Regarding to the MAWD-SRC and MAE-SRC methods, the determination of F in all groups of soils was not possible due to the interferences observed using IC. The application of MAWD-SRC method using only H₂O₂ as decomposition solution allowed Cl, Br and I determination in soils with high content of organic matter (groups "B" and "C"). However, the determination of Cl was not possible for soils containing low organic content (group "A"). After soils extraction by MAE-SRC, it was possible to observe that quantitative results were only obtained for Cl, Br and I in soil used for method optimization (organic matter higher than 95%). When MAE-SRC was applied for the extraction of other soils in the same group (group "C"), lower agreement (in the range of 70 to 80%) were obtained for analytes in comparison to those obtained by the reference method (MIC).

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem sido cada vez mais reconhecido que a informação sobre a concentração de halogênios em solos é de grande interesse em estudos na área geoquímica e ambiental. Porém, os solos são matrizes extremamente complexas contendo diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Assim, o preparo de amostra de solos é dificultado, principalmente para solos com elevada fração inorgânica. Conseqüentemente, a análise do solo é sujeita a diversos tipos de interferências analíticas complexas.¹ Dessa forma, torna-se de extrema importância o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de quantificar os halogênios presentes em vários tipos de solos.

A determinação de halogênios em solos pode ser feita por métodos que permitem a análise direta da amostra, sendo esta submetida a poucas etapas de pré-tratamento. Neste sentido, técnicas analíticas como a análise por ativação neutrônica (NAA) e a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) têm sido utilizadas para determinação de halogênios em amostras de solos.²⁻⁵ No entanto, as limitações da técnica de XRF estão associadas às dificuldades na etapa de calibração, além dos efeitos de matriz e a heterogeneidade das amostras. Adicionalmente, a técnica de NAA não é amplamente disponível nos laboratórios, devido à necessidade de um reator nuclear, ao elevado tempo de análise, e a susceptibilidade à interferências na determinação de alguns elementos, como os halogênios.⁶ Ademais, a pouca disponibilidade de materiais de referência certificados (CRMs) com valores para halogênios em solos, torna necessário o desenvolvimento de métodos analíticos para a comparação de resultados, de forma a avaliar a exatidão dos métodos existentes.

Diversas técnicas analíticas, tais como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)^{7,8}, potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE)^{9,10}

¹ Conklin, A. R. *Introduction to Soil Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.

² Steinnes, E. *et al.*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 253 (2002) 173-177.

³ Lag, J. *et al.*, *Geoderma* 16 (1976) 317-325.

⁴ Cortizas, A. M. *et al.*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 174 (2016) 143-155.

⁵ Takeda, A. *et al.*, *Soil Science and Plant Nutrition* 57 (2011) 19-28.

⁶ Mello, P. A. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.

⁷ Schramel, P. *et al.*, *Microchimica Acta* 116 (1994) 205-209.

⁸ Picoloto, R. S. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 123-130.

⁹ Mello, P. A. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.

¹⁰ Antes, F. G. *et al.*, *Microchemical Journal* 101 (2012) 54-58.

e cromatografia de íons (IC)^{11,12} vêm sendo utilizadas para a determinação de halogênios em diversas matrizes após uma etapa adequada de pré-tratamento da amostra como, por exemplo, extração^{13,14}, piroidólise^{10,15} ou métodos de combustão.^{16,17} Com respeito ao preparo da amostra para a posterior determinação de halogênios, algumas dificuldades são geralmente relacionadas aos métodos utilizados, uma vez que esta etapa é considerada crítica e susceptível à contaminação e/ou perda dos analitos.¹⁸ No entanto, até o momento, não foram encontrados trabalhos na literatura que fazem o uso de métodos de preparo de amostra para a posterior determinação simultânea de F, Cl, Br e I em amostras de solos.

Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver e avaliar métodos de preparo de amostra para a posterior determinação de F, Cl, Br e I em solos por IC e ICP-MS. Para tanto, foram avaliados os métodos de combustão iniciada por micro-ondas (MIC), combustão em tubo de quartzo seguida por piroidólise (QTC-P), decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC) e extração assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAE-SRC). Estes métodos foram aplicados para solos contendo teores variados de matéria orgânica (entre 8 e 96%).

¹¹ Krzyzaniak, S. R. *et al.*, *Talanta* 158 (2016) 193-197.

¹² Muller, A. L. H. *et al.*, *Analytical Letters* 45 (2012) 1004-1015.

¹³ Shtangeeva, I. *et al.*, *Journal of Geochemical Exploration* (2016) *in press*.

¹⁴ Tagami, K. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 570 (2006) 88-92.

¹⁰ Antes, F. G. *et al.*, *Microchemical Journal* 101 (2012) 54-58.

¹⁵ Hofmann, N. R. *et al.*, *Analytical Letters* 49 (2016) 1903-1906.

¹⁶ Miyahara, T. *et al.*, *Analytical sciences* 14 (1998) 1145-1147.

¹⁷ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Chemosphere* 83 (2011) 281-286.

¹⁸ Flores, E. M. M. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica está dividida em duas partes. Na primeira parte, serão abordados os aspectos gerais sobre solos, bem como os aspectos relacionados à presença de halogênios em solos. Na segunda parte, será feita uma abordagem sobre a determinação de halogênios em solos e os principais métodos de preparo de amostra empregados para a subsequente determinação de halogênios.

2.1 SOLOS

Os solos são constituídos por uma mistura de compostos minerais e orgânicos, formados a partir da rocha de origem por ação de agentes físicos, químicos e biológicos. Desta forma, os solos são considerados como sendo matrizes complexas devido à presença de compostos orgânicos, inorgânicos, em meio aquoso e em fase gasosa. Além disso, a presença de plantas, animais e micro-organismos, juntamente com os compostos químicos presentes nos solos, causam mudanças constantes das espécies a fim de que o equilíbrio nos ciclos biogeoquímicos seja atingido.¹

Nos últimos anos, tem sido cada vez mais reconhecido que os halogênios participam de forma significativa nos ciclos biogeoquímicos em ambientes naturais.¹⁹⁻
²¹ Por exemplo, o cloreto, presente nas folhas de árvores, é rapidamente transformado em cloro orgânico após a decomposição das folhas no solo.^{22,23} Após os processos de halogenação e desalogenação, principalmente enzimáticos e abióticos, ocorre a transformação dos haletos em halogênios orgânicos.^{24,25} Os halogênios orgânicos, quando voláteis, podem evaporar para a atmosfera ou serem degradados em solos e águas subterrâneas, retornando para o solo na forma de íons.²⁶⁻²⁸

Além disso, estudos recentes têm mostrado que bromo e o iodo podem estar presentes mesmo em solos não poluídos e que, em solos de florestas, todo o bromo pode estar ligado a estruturas orgânicas.^{17,29-31} Por outro lado, o teor de flúor presente no solo depende do material de origem, mas a sua distribuição reflete os processos de formação e textura do solo.³² Nesse sentido, os halogênios são parte de um ciclo bioquímico muito complexo, cujos processos individuais ainda precisam ser entendidos e, para isso, é necessária a disponibilidade de métodos analíticos adequados.

¹ Conklin, A. R. *Introduction to Soil Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.

¹⁹ Asplund, G. *et al.*, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 1346-1350.

²⁰ Zaccone, C. *et al.*, *Geoderma* 146 (2008) 26-31.

²¹ Keppler, F. *et al.*, *Environmental Chemistry Letters* 1 (2003) 219-223.

²² Myneni, S. C. B. *Science* 295 (2002) 1039-1041.

²³ Leri, A. C. *et al.*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 5834-5846.

²⁴ Bastviken, D. *et al.*, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 3569-3573.

²⁵ Keppler, F. *et al.*, *Nature* 403 (2000) 298-301.

²⁶ Rhew, R. C. *et al.*, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 7135-7140.

²⁷ Gustavsson, M. *et al.*, *Environmental Science & Technology* 46 (2012) 1504-1510.

²⁸ Albers, C. N. *et al.*, *Applied Geochemistry* 25 (2010) 1525-1535.

¹⁷ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Chemosphere* 83 (2011) 281-286.

²⁹ Putschew, A. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003) 781-785.

³⁰ Albers, C. N. *et al.*, *Biogeochemistry* 103 (2010) 317-334.

³¹ Leri, A. C. *et al.*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77 (2012) 1-10.

³² Pendias, A. K. *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th ed., Taylor and Francis, New York, 2011.

2.1.1 Halogênios em solos

O teor médio de flúor encontrado mundialmente nos solos, tem sido estimado em cerca de 320 mg kg^{-1} .^{1,32} Porém, concentrações elevadas de, aproximadamente, 1000 mg kg^{-1} , são relatadas para flúor em solos não contaminados, mas originados de rochas com elevada concentração deste elemento. As formas mais comuns em que o flúor está presente nos solos são a fluorapatita e alguns fluoretos (como, AlF_3 , CaF_2 e aluminosilicatos), os quais apresentam baixa afinidade com a matéria orgânica presente no solo. Dentre as principais fontes antropogênicas de flúor, pode-se citar a aplicação de fertilizantes fosfatados, lodo de esgoto e pesticidas.

A concentração média mundial estimada de cloro nos solos é 300 mg kg^{-1} ,³² sendo este encontrado, majoritariamente, na forma de sal (NaCl) ou haletos, devido aos depósitos salinos de rochas presentes no subsolo. As atividades antropogênicas, tais como irrigação com águas mineralizadas e extração de petróleo podem aumentar a concentração de cloro no solo.³²

Com relação ao bromo, os poucos relatos existentes na literatura citam concentrações da ordem de 10 mg kg^{-1} .^{1,32} Minerais contendo bromo não são muito comuns, devido à sua baixa abundância e alta solubilidade. No entanto, as formas prováveis da presença de bromo em solos estão associadas à matéria orgânica. Apesar disso, o bromo é considerado o elemento mais facilmente lixiviado do solo dentre os halogênios e o seu transporte para as bacias oceânicas em grandes quantidades é frequentemente relatado. Fontes antropogênicas da contaminação de solos com bromo estão associadas à exaustão de carros e ao uso de pesticidas.³²

Dentre os halogênios, o iodo possui a menor concentração média em solos, a qual é estimada em, aproximadamente, $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$. Porém, este valor pode variar de $0,1$ a 10 mg kg^{-1} de acordo com o solo.³² Estudos têm mostrado, frequentemente, a associação de iodo com a matéria orgânica, bem como com hidróxidos (principalmente, de Fe e Al) e argilas. Solos próximos a ambientes de queima de combustíveis fósseis, apresentam elevadas concentrações de iodo. A aplicação de lodo de esgoto em campos também pode aumentar os níveis deste elemento na superfície do solo.^{4,32}

¹ Conklin, A. R. *Introduction to Soil Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.

³² Pendas, A. K. *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th ed., Taylor and Francis, New York, 2011.

⁴ Cortizas, A. M. *et al.*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 174 (2016) 143-155.

2.2 DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS EM SOLOS

Apesar da relevância da determinação de halogênios em solos, poucos trabalhos são relatados na literatura. Na Tabela 1 estão descritos alguns trabalhos para a determinação de halogênios em amostras de solos.

Tabela 1. Determinação de halogênios em solos.

Analito	Procedimento	Técnica de determinação	LODs	Referência
Cl, Br e I	Tempo de análise de 23 min.	NAA	-	2
Br e I	i) 2 g de solo; tempo de análise de 1 h. ii) Decomposição por piroidrólise: 0,2 g de solo + V ₂ O ₅ (1000 °C por 15 min); solução absorvedora: 10 mL TMAH 3%.	i) XRF ii) ICP-MS	i) Br: 0,14 ± 0,02 mg kg ⁻¹ ; I: 0,34 ± 0,08 mg kg ⁻¹ ii) -	5
Br	Secagem e peneiramento do solo.	XRF	1 µg g ⁻¹	4
Cl	i) Extração em meio ácido e decomposição: 0,02 g de solo + 20 mL (KNO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ e HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹) com tempo de agitação de 1 h; filtração e incineração. ii) Extração em meio ácido: 5 g de solo + 50 mL (KNO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ e HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹); Lavagem com água; filtração.	i) Titulação coulométrica ii) Titulação potenciométrica	i) 1 µg g ⁻¹ ii) 0,35 mg L ⁻¹	33
Cl	Extração com sistema soxhlet: 10 - 20 g de solo + 70 mL de acetato de etila (cerca de 12 h).	Titulação coulométrica	0,1 - 0,2 µg g ⁻¹	34
Cl	Extração em meio ácido e decomposição: 0,2 - 0,5 g de solo + 20 mL (KNO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ e HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹); tempo de agitação por 1 h; filtração e incineração.	Titulação coulométrica	-	35
Cl e Br	-	XRF	Br: 30 µg g ⁻¹	36
Cl, Br e I	Extração em banho de areia: 0,1 g de solo + 2 mL de TMAH; 60 °C durante 16 h.	ICP-MS	I: 0,2 mg kg ⁻¹	13
Cl, Br e I	0,1 - 0,2 g de solo.	NAA	-	3
Cl, Br e I	0,1 g de solo; tempo de análise de 4 - 5 dias.	NAA	-	37
F e Br	Piroidrólise: 0,1 - 1,2 g + V ₂ O ₅ ; (1100 °C por 20 min); solução absorvedora: 10 - 30 mL de Na ₂ SO ₃ 50 mg L ⁻¹ .	IC e ICP-MS	F (IC): 1 mg kg ⁻¹ Br (ICP-MS): 30 µg kg ⁻¹	38

De acordo com os trabalhos encontrados na literatura, foi possível observar que a maior parte utiliza as técnicas de análise direta, como NAA e a XRF, para a determinação de halogênios em solos, visto que o uso dessas técnicas requer um mínimo pré-tratamento das amostras. Apesar de ser considerada uma técnica absoluta e não destrutiva, a NAA é susceptível a uma série de interferências para alguns elementos, principalmente os halogênios. Além disso, a NAA é disponível em poucos laboratórios, pois necessita de um reator nuclear e profissionais altamente especializados.³⁹ Por outro lado, a técnica de XRF apresenta menor custo e maior facilidade no manuseio quando comparada à NAA. Porém, para as determinações por XRF, é necessária a calibração do equipamento com padrões cuja composição química e física seja o mais semelhante possível à amostra para compensar os efeitos de matriz, sendo a calibração, geralmente, feita com CRMs. Uma vez que a disponibilidade de CRMs de solos contendo valores certificados para os halogênios é restrita, o uso das técnicas de NAA e XRF pode ser dificultado para estas amostras.⁴⁰

Como pode ser observado na Tabela 1, a determinação de halogênios em solos também tem sido feita após a aplicação de métodos de preparo de amostra, como piroidrólise e extração (em meio ácido ou alcalino). Com relação à extração em meio ácido, normalmente este método é aplicado para a remoção dos halogênios lixiviáveis para a posterior incineração da amostra e determinação dos halogênios orgânicos. As características dos métodos de preparo de amostra que possibilitam a posterior determinação de halogênios estão descritos a seguir.

2.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS UTILIZADOS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS

Previamente à etapa de determinação de halogênios, a amostra deve ser submetida a um pré-tratamento adequado. Geralmente, este tratamento consiste na transformação da amostra sólida em uma solução compatível com a técnica de determinação. A escolha do método aplicado depende da natureza da amostra, dos analitos a serem determinados e da sua concentração, das técnicas de determinação utilizadas, entre outros fatores.

³⁹ Filby, R. H. *International Union of Pure and Applied Chemistry - Neutron activation analysis (technical report)*, 1995.

⁴⁰ Krishna, A. K. *et al.*, *Atomic Spectroscopy* 33 (2012) 108-116.

Dentre os métodos de preparo de amostra utilizados para a posterior determinação de halogênios podem ser citados a piroidrólise, a extração em meio alcalino e os métodos de combustão.^{6,41} Alguns trabalhos que fazem o uso da decomposição por via úmida com uso de soluções oxidantes têm sido publicados para a determinação de halogênios. Uma breve descrição das características destes métodos de preparo de amostra será abordada a seguir.

2.3.1 Piroidrólise

A piroidrólise tem sido aplicada para a decomposição de amostras sólidas, geralmente matrizes inorgânicas, para a posterior determinação de halogênios, boro e enxofre. Conforme foi relatado em alguns trabalhos, este método é adequado para amostras geológicas, como rochas e outros minerais, principalmente para a determinação de flúor.⁴²⁻⁴⁴

O método de piroidrólise consiste na volatilização dos analitos da matriz, utilizando elevadas temperaturas. Geralmente, a liberação dos analitos da matriz ocorre em temperaturas na faixa de 700 a 1400 °C. Durante o aquecimento e na presença de vapor de água, os analitos são convertidos a formas voláteis, sendo carregados por um gás (ar, oxigênio ou gás inerte) até um condensador. A condensação dos vapores é feita em uma solução adequada para a retenção dos analitos e para a posterior etapa de determinação. As temperaturas empregadas nos sistemas de piroidrólise são relativamente elevadas (aproximadamente, 1000 °C) e assim, é conveniente o uso de condensadores refrigerados com água a fim de evitar perdas dos analitos por volatilização. Além do resfriamento do sistema, no caso dos halogênios, é necessário que os vapores sejam retidos em soluções alcalinas, o que evita perdas dos analitos e possibilita a sua determinação por diversas técnicas analíticas, como por exemplo, ISE, IC e ICP-MS. O volume e a concentração das soluções absorvedoras dependem da concentração do analitos na amostra e dos elementos passíveis de formar ácidos voláteis.^{45,46}

⁶ Mello, P. A. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.

⁴¹ Arruda, M. A. Z. *Trends in Sample Preparation*, Nova Science Publishers, New York, 2006.

⁴² Newman, A. *Analyst* 93 (1968) 827-831.

⁴³ Clements, R. L. *et al.*, *Analyst* 96 (1971) 51-54.

⁴⁴ Berns, E. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 59 (1972) 293-297.

⁴⁵ Krug, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar*, Piracicaba, 2010.

⁴⁶ Antes, F. G. *et al.*, *Química Nova* 33 (2010) 1130-1134.

O uso de aceleradores têm sido proposto para promover a volatilização quantitativa dos analitos. Estas substâncias atuam como um fundente e reagem facilmente com os compostos mais refratários, facilitando a reação de hidrólise. Dentre os aceleradores mais utilizados, pode-se destacar o uso do V_2O_5 . Entretanto, a necessidade do uso do acelerador depende da matriz a ser decomposta e dos analitos a serem determinados.^{46,47}

A instrumentação utilizada para a decomposição de amostras por piroidrólise é relativamente simples, de baixo custo, facilmente construída em laboratório e muito promissora para a determinação de halogênios. Além do mais, o sistema utilizado é bastante versátil possibilitando o uso de poucos miligramas à massas relativamente elevadas (500 mg) de amostra, sendo que a quantidade de amostra utilizada dependerá da concentração dos analitos e das dimensões do reator.⁴⁵

2.3.2 Extração assistida por radiação micro-ondas (MAE)

Atualmente, os métodos de extração têm recebido atenção especial devido à simplificação da etapa de preparação da amostra. Estes métodos minimizam ou, até mesmo, evitam a decomposição total da matriz, especialmente de amostras inorgânicas. Neste contexto, os métodos baseados na extração assistida por radiação micro-ondas, para a lixiviação dos analitos têm sido considerados como alternativas viáveis aos métodos de decomposição convencionais. Em contraste aos sistemas convencionais de aquecimento, o uso da radiação micro-ondas promove um aquecimento rápido e seletivo, tornando os procedimentos menos morosos e mais abrangentes.¹⁸

O método de MAE apresenta vantagens para algumas matrizes, principalmente inorgânicas, porque é um método simples e eficiente e tem sido utilizado em diversas aplicações para posterior determinação de halogênios.^{12,48,49} Para a extração dos analitos, soluções alcalinas, tais como TMAH, NH_4OH e até mesmo água, são

⁴⁶ Antes, F. G. *et al.*, *Química Nova* 33 (2010) 1130-1134.

⁴⁷ Nebesar, B. *Talanta* 25 (1978) 185-194.

⁴⁸ Krug, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar*, Piracicaba, 2010.

¹⁸ Flores, E. M. M. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.

¹² Muller, A. L. H. *et al.*, *Analytical Letters* 45 (2012) 1004-1015.

⁴⁸ Mesko, M. F. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 398 (2010) 1125-1131.

⁴⁹ Kundel, M. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402 (2012) 3345-3357.

normalmente utilizadas. Adicionalmente, a extração normalmente envolve condições de temperatura moderadas (por exemplo, 90 °C), e a solução resultante é geralmente adequada para a determinação por técnicas como ICP-MS e ICP-OES. No entanto, dependendo da concentração de C presente nos extratos e da técnica de determinação utilizada, podem ocorrer interferências na etapa de determinação.⁵⁰ Além do mais, em alguns casos, a extração dos analitos pode não ser quantitativa.^{6,51}

2.3.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) utilizando H₂O₂ como solução única para decomposição

Por ser bastante versátil, o peróxido de hidrogênio é amplamente utilizado para as mais diversas finalidades, sendo empregado tanto na forma isolada quanto na combinação com outros reagentes. Dentre as aplicações que fazem o uso do H₂O₂, pode-se citar a mistura do H₂O₂ com ácidos minerais em métodos de preparo de amostra para a posterior determinação elementar.^{52,53} Apesar da adequabilidade para a determinação de metais, o uso destes métodos pode não ser compatível para a posterior determinação de halogênios, devido à contaminações e perdas dos analitos nas formas voláteis.⁵⁴ Alguns trabalhos propuseram o uso do H₂O₂ como solução única para a decomposição de amostras e determinação de metais.⁵⁵⁻⁵⁷ O peróxido de hidrogênio apresenta acidez relativamente baixa (uma solução de H₂O₂ 50% apresenta pH de 4,3) podendo oxidar compostos orgânicos com a geração de água como o único subproduto teórico. Neste sentido, a determinação nos digeridos obtidos após a decomposição utilizando somente H₂O₂ é menos susceptível à interferências em comparação com as decomposições feitas com uso de ácidos minerais.⁵⁸

Com relação à determinação de halogênios, Souza⁵⁹ propôs o uso do H₂O₂ em meio alcalino utilizando sistemas de alta pressão para a posterior determinação de halogênios em amostras de mel. Neste trabalho foram avaliados parâmetros como

⁵⁰ Romarís Hortas, V. *et al.*, *Talanta* 79 (2009) 947-952.

⁶ Mello, P. A. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.

⁵¹ Kole, P. L. *et al.*, *Biomedical Chromatography* 25 (2011) 199-217.

⁵² Mattos, I. L. *et al.*, *Química Nova* 26 (2003) 373-380.

⁵³ Oliveira, J. S. S. *et al.*, *Talanta* 144 (2015) 1052-1058.

⁵⁴ Knapp, G. *et al.*, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 362 (1998) 508-513.

⁵⁵ Matusiewicz, H. *et al.*, *Analytical Chemistry* 57 (1985) 406-411.

⁵⁶ Alcock, N. W. *Biological trace element research* 13 (1987) 363-370.

⁵⁷ Pullanikat, P. *et al.*, *Tetrahedron letters* 51 (2010) 6192-6194.

⁵⁸ Muller, E. I. *et al.*, *Talanta* 156-157 (2016) 232-238.

⁵⁹ Souza, J. P. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.

temperatura de decomposição, volume de H₂O₂, massa de amostra e volume de NH₄OH. Após as otimizações, massas de até 500 mg de mel foram decompostas com 8 mL de H₂O₂, 550 µL de NH₄OH 14,8 mol L⁻¹ na temperatura de 250 °C e os digeridos finais apresentaram concentrações inferiores a 200 mg L⁻¹ de C em solução, sendo estes valores considerados satisfatórios para a posterior determinação de F por ISE e Cl, Br e I por ICP-MS.⁵⁹

2.3.4 Combustão

Os métodos de combustão são baseados na decomposição da matéria orgânica sob atmosfera de ar ou oxigênio e em temperaturas elevadas. De uma forma geral, após a decomposição das amostras, os analitos são retidos em uma solução para a posterior etapa de determinação. A eficiência dos métodos de combustão está associada às elevadas temperaturas atingidas durante a queima da amostra, obtendo soluções com baixos teores de carbono residual que, por sua vez, são compatíveis com diversas técnicas de determinação.¹⁸ Os principais métodos de combustão que possibilitam a posterior determinação de halogênios, estão baseados na decomposição com frasco de Schöniger,^{7,54} bomba de combustão,⁶⁰ decomposição em sistema dinâmico,^{61,62} tipo Wickbold⁶³ e combustão iniciada por micro-ondas.^{17,64} A seguir, será dada maior ênfase na discussão do método de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.

⁵⁹ Souza, J. P. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.

¹⁸ Flores, E. M. M. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.

⁷ Schramel, P. *et al.*, *Microchimica Acta* 116 (1994) 205-209.

⁵⁴ Knapp, G. *et al.*, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 362 (1998) 508-513.

⁶⁰ Souza, G. B. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2195-2201.

⁶¹ Gelinas, Y. *et al.*, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 362 (1998) 483-488.

⁶² Gelinas, Y. *et al.*, *Analytical Chemistry* 70 (1998) 1021-1025.

⁶³ Čápková, V. *et al.*, *Talanta* 64 (2004) 869-878.

¹⁷ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Chemosphere* 83 (2011) 281-286.

⁶⁴ Pereira, L. S. F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1822-1827.

2.3.4.1 Combustão iniciada por micro-ondas

O método de combustão iniciada por micro-ondas tem sido amplamente utilizado para a decomposição de diversas matrizes, como petróleo e derivados, polímeros, amostras biológicas e botânicas, para a posterior determinação de halogênios por diferentes técnicas analíticas.^{11,65-67} O método de MIC consiste na decomposição da matéria orgânica em um sistema fechado e pressurizado com oxigênio. A ignição da amostra ocorre pela interação da radiação micro-ondas com uma solução iniciadora de combustão.

Para o procedimento de decomposição por MIC, basicamente, as amostras são prensadas (na forma de um comprimido) e posicionadas na base de um suporte de quartzo, sobre um papel filtro umedecido com uma solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . O suporte, contendo a amostra sobre o papel de filtro, é inserido no interior do frasco de combustão, o qual é previamente preenchido com uma solução utilizada para absorção dos analitos. A pressurização dos frascos é feita com oxigênio a 20 bar e, após a irradiação com micro-ondas, ocorre a ignição do papel e da amostra. Após o processo de combustão, geralmente uma etapa de refluxo da solução absorvedora é aplicada e os analitos são absorvidos nesta solução para a posterior etapa de determinação. Na Figura 1 podem ser observadas as etapas envolvidas para a decomposição de amostras utilizando o método de MIC.

¹¹ Krzyzaniak, S. R. *et al.*, *Talanta* 158 (2016) 193-197.

⁶⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

⁶⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.

⁶⁷ Picoloto, R. S. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 107 (2015) 86-92.

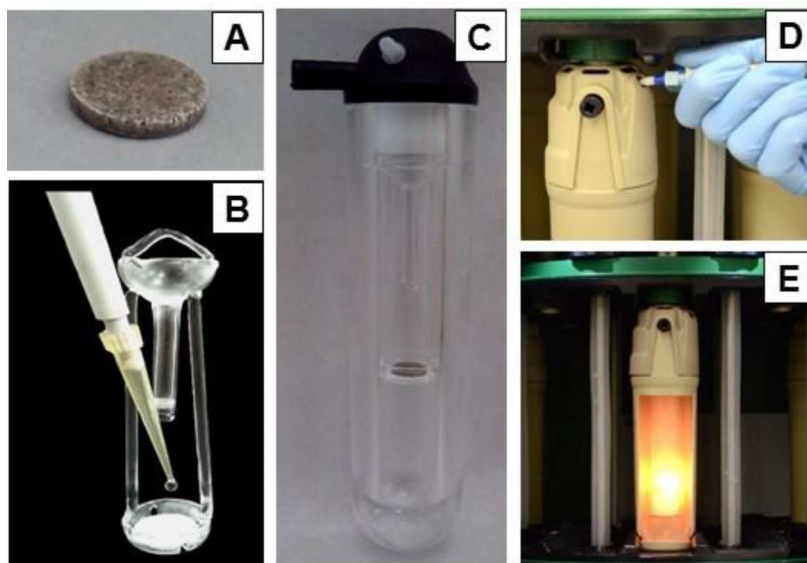


Figura 1. Etapas envolvidas no método de MIC. A) Amostra na forma de comprimido; B) adição da solução iniciadora de combustão sobre o papel filtro; C) frasco de combustão contendo o suporte de quartzo (amostra + papel de filtro) e a solução absorvedora; D) pressurização do sistema com oxigênio e E) imagem da combustão após ignição por micro-ondas.

Dentre as principais vantagens do método de MIC, pode-se citar o uso de massas relativamente elevadas de amostra (0,5 a 3 g), a elevada frequência analítica (até 8 amostras podem ser decompostas, simultaneamente) e a possibilidade do uso de uma etapa de refluxo após a combustão da amostra, o que promove a lavagem do sistema e favorece a recuperação dos analitos. Adicionalmente, o uso de soluções diluídas para a absorção dos analitos diminui o consumo de reagentes e possibilita uma melhora no limite de detecção do método, além de tornar os digeridos compatíveis com diversas técnicas de determinação.¹⁸

Nos últimos anos, o método de MIC tem sido adaptado a fim de possibilitar ou melhorar a eficiência de decomposição de amostras com determinadas particularidades ou aumentar a recuperação dos analitos. Neste sentido, o método de MIC foi aplicado para possibilitar a decomposição de resíduo de vácuo de petróleo para a posterior determinação de cloro.⁶⁸ Devido à impossibilidade da prensagem das

¹⁸ Flores, E. M. M. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.

⁶⁸ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.

amostras para a confecção dos comprimidos, as amostras foram aquecidas (até fluírem) e envolvidas em filmes de polietileno. Após o resfriamento dos invólucros, o filme de polietileno foi removido e as amostras foram posicionadas no suporte de quartzo para a posterior etapa de decomposição. Com o objetivo de possibilitar a decomposição de petróleos leves por MIC, Pereira e colaboradores, desenvolveram um procedimento para a decomposição de petróleos leves para a posterior determinação de metais e metalóides⁶⁹ e elementos terras raras.⁷⁰ Nestes trabalhos, o petróleo foi inserido em cápsulas de policarbonato ou de colágeno, previamente à etapa de decomposição. Com uso das cápsulas de policarbonato, até 250 mg de petróleo foram eficientemente decompostos, sendo este material considerado adequado para a decomposição das amostras por MIC.^{69,70} Por outro lado, resíduos no suporte de quartzo foram observados após a decomposição de massas variadas de petróleo quando as amostras foram encapsuladas usando as cápsulas de colágeno.⁷⁰

De uma forma geral, os sistemas de combustão não têm sido utilizados como alternativa para a decomposição de matrizes com elevada volatilidade, como é o caso de amostras de óleo diesel e derivados^{71,72} e massas relativamente baixas destas amostras podem ser decompostas devido à elevada pressão gerada durante a etapa de decomposição.¹⁸ A fim de contornar este problema, Meinen e colaboradores propuseram o uso de lã de vidro como retardante de chama para a decomposição de óleo diesel por MIC e posterior determinação de enxofre.⁷³ Desta forma, foi possível a combustão de até 400 mg de óleo diesel de forma segura, sem aumento excessivo da pressão do sistema.

O método de MIC também tem sido aplicado para promover a volatilização dos analitos de amostras contendo elevado teor de matéria inorgânica. Porém, para estas aplicações, geralmente as amostras precisam ser misturadas com substâncias combustíveis, pois a energia gerada durante a combustão destas matrizes pode não ser suficiente para a completa volatilização dos analitos.¹⁸

⁶⁹ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Microchemical Journal* 96 (2010) 4-11.

⁷⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

⁷¹ Pessayre, S. *et al.*, *Fuel* 78 (1999) 857-860.

⁷² Fung, Y. S. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 334 (1996) 51-56.

¹⁸ Flores, E. M. M. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.

⁷³ Cruz, S. M. *et al.*, *Fuel* 160 (2015) 108-113.

O uso da celulose microcristalina para a promover a volatilização dos analitos foi proposto pela primeira vez por Picoloto e colaboradores.⁸ Os autores investigaram o uso da celulose para a volatilização de As, Cd, Pb e Hg de amostras de solos. Para tanto, as amostras de solos foram misturadas com celulose microcristalina, previamente à prensagem na forma de comprimidos, e decompostas pelo método de MIC. Utilizando uma mistura de 300 mg de solo e 300 mg de celulose, foram obtidas recuperações quantitativas para As, Cd, Pb e Hg, utilizando soluções diluídas para a absorção dos analitos.⁸

Em outro trabalho, Mello e colaboradores⁷⁴ avaliaram o uso da celulose microcristalina para promover a decomposição de resíduos poliméricos de equipamentos elétricos e eletrônicos, os quais, geralmente, contêm retardantes de chama que prejudicam a etapa de combustão.⁷⁴ Os autores mostraram a adequabilidade do método de MIC para a decomposição de até 400 mg dos polímeros. Adicionalmente, cloreto de amônio foi misturado ao CRM, previamente a etapa de decomposição por MIC, e concordâncias adequadas foram obtidas para Cr.⁷⁴

Baseado no processo de volatilização dos analitos com uso da celulose, Pereira e colaboradores⁷⁵ propuseram a determinação de Cl e F por IC em amostras de cimento utilizando o método de MIC. Neste caso, as amostras foram misturadas com celulose e prensadas na forma de comprimido ou envolvidas em filmes de polietileno previamente à decomposição. Para a absorção dos analitos, foram avaliadas água ou soluções de NH₄OH com concentração de 10, 25 e 50 mmol L⁻¹. Dentre as misturas (cimento e celulose) avaliadas, 100 mg de cimento com 300 mg de celulose forneceram os melhores resultados. Grafite também foi avaliada em mistura com as amostras para promover a volatilização dos analitos, porém em comparação com os resultados obtidos para uso da celulose microcristalina, a concordância para F foi de apenas 27%. Não foram observadas diferenças significativas na absorção de F e Cl utilizando água ou soluções diluídas de NH₄OH como solução absorvedora no método de MIC.⁷⁵

Apesar do uso do método de MIC para diversas matrizes, a aplicabilidade deste método ainda não foi avaliada para a posterior determinação de halogênios em solos.

⁸ Picoloto, R. S. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 123-130.

⁷⁴ Mello, P. A. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 95-102.

⁷⁵ Pereira, R. M. *et al.*, *Talanta* 147 (2016) 76-81.

2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a determinação de halogênios, como a análise por ativação neutrônica (NAA),^{2,37} fluorescência de raios-X (XRF),^{40,64} espectrometria de absorção molecular (MAS),⁷⁶ potenciometria usando eletrodo íon seletivo (ISE),^{46,77} espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES),^{66,78} espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)^{7,14} e cromatografia de íons (IC).^{11,29} A seguir, serão discutidas as principais características destas técnicas, mas principalmente das técnicas utilizadas neste trabalho para a determinação de halogênios após o preparo das amostras de solo.

2.4.1 Cromatografia de íons (IC)

A técnica de cromatografia de íons consiste na interação dos componentes da amostra com a fase móvel e a fase estacionária (contendo grupos funcionais), levando a uma condição de equilíbrio. Os grupos funcionais presentes nas fases estacionárias mais simples e mais utilizados para as separações de cátions e ânions são grupos de ácido sulfônico e grupos de amônio quaternário, respectivamente. Com relação à determinação dos halogênios, o uso da técnica de IC permite a determinação de F, Cl, Br e I no mesmo ciclo de análise com baixos LODs (principalmente para F e Cl) em relação as outras técnicas. Porém, esta técnica é susceptível a severas interferências causadas pela sobreposição de picos cromatográficos. Estas interferências podem ser amenizadas pela diluição da amostra ou pela utilização de sistemas que permitem um pré-tratamento de remoção da matriz.⁷⁹

² Steinnes, E. et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 253 (2002) 173-177.

³⁷ Arafa, W. M. et al., *Journal of African Earth Sciences* 107 (2015) 57-64.

⁴⁰ Krishna, A. K. et al., *Atomic Spectroscopy* 33 (2012) 108-116.

⁶⁴ Pereira, L. S. F. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1822-1827.

⁷⁶ Welz, B. et al., *Analytica Chimica Acta* 647 (2009) 137-148.

⁴⁶ Antes, F. G. et al., *Química Nova* 33 (2010) 1130-1134.

⁷⁷ Antes, F. G. et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 1193-1198.

⁶⁶ Pereira, J. S. F. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.

⁷⁸ Krengel Rothensee, K. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 699-702.

⁷ Schramel, P. et al., *Microchimica Acta* 116 (1994) 205-209.

¹⁴ Tagami, K. et al., *Analytica Chimica Acta* 570 (2006) 88-92.

¹¹ Krzyzaniak, S. R. et al., *Talanta* 158 (2016) 193-197.

²⁹ Putschew, A. et al., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003) 781-785.

⁷⁹ Meyer, V. R. *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, 1998.

A forma de detecção mais frequentemente utilizada em IC é a detecção por condutividade. Apesar de ter um princípio de detecção não-seletiva, os detectores empregados são capazes de responder às mudanças relativamente pequenas na condutividade total do eluente causada pela presença dos analitos. Pelo uso das técnicas de supressão, a condutividade de fundo de alguns eluentes pode ser drasticamente reduzida, melhorando a sensibilidade da técnica.⁷⁹

2.4.2 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A técnica de ICP-MS é bastante atrativa para a determinação de metais e não metais, pela elevada sensibilidade e baixos limites de detecção (LOD) e capacidade multielementar. Entretanto, existem várias limitações associadas ao uso da ICP-MS para a determinação de halogênios. O potencial de ionização relativamente elevado dos halogênios (17,42, 12,97, 11,81 e 10,45 eV para F, Cl, Br e I, respectivamente)⁸⁰ faz com que estes elementos sejam parcialmente ionizados no plasma prejudicando a sensibilidade da técnica.^{81,82} Além do mais, o potencial de ionização extremamente elevado do F, dificulta a determinação deste analito por ICP-MS utilizando plasmas de Ar (potencial de ionização de 15,76 eV).⁸⁰ Dentre as outras limitações associadas ao uso da técnica de ICP-MS para a determinação de halogênios pode-se citar as interferências poliatômicas (como por exemplo, ^{35}Cl e $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{34}\text{S}^1\text{H}^+$, $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^+$; $^{79}\text{Br}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$, $^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$, $^{78}\text{Se}^1\text{H}^+$; ^{127}I e $^{111}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$, $^{115}\text{In}^{12}\text{C}^+$, $^{126}\text{Te}^1\text{H}^+$) e as interferências causadas pela presença de elementos com baixo potencial de ionização (por ex. Na). Estes elementos podem causar um aumento na densidade de elétrons na região central do plasma e assim, reduzir o sinal analítico de elementos com potencial de ionização mais elevado.⁸⁰ Também tem sido relatado que a presença de C pode causar um aumento no sinal analítico que varia de acordo com o potencial de ionização e a razão m/z do elemento a ser determinado.^{83,84}

⁷⁹ Meyer, V. R. *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, 1998.

⁸⁰ Becker, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd, 2007.

⁸¹ Bu, X. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003) 1443-1451.

⁸² Costa, V. C. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407 (2015) 7957-7964.

⁸³ Bettinelli, M. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 555-560.

⁸⁴ Nakazawa, T. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 1299-1305.

Além do mais, efeitos de memória, especialmente quando a nebulização pneumática é utilizada, têm sido relatados. Este último pode ser minimizado através da utilização de soluções alcalinas que, em alguns casos, podem ser as mesmas soluções utilizadas na etapa de preparo de amostra. Apesar destas limitações, a técnica de ICP-MS pode ser considerada como uma opção viável para a determinação dos halogênios, especialmente para iodo.⁶

2.4.3 Outras técnicas analíticas (ICP-OES e ISE)

A técnica de ICP-OES não é tão frequentemente utilizada para a determinação de halogênios por ser propensa a interferências devido a absorção da radiação pelos componentes do ar (oxigênio e vapor de água), nos comprimentos de onda próximos as linhas de emissão dos halogênios (abaixo de 190 nm, região do UV). Porém, o uso de sistemas evacuados e purgados permite o uso dessa técnica para a determinação de Cl, Br e I de forma adequada. A determinação de F não pode ser feita, mesmo com o uso de espectrômetros evacuados e purgados, devido ao baixo comprimento de onda da linha de emissão do analito. Quando comparada à técnica de ICP-MS, a técnica de ICP-OES apresenta menor sensibilidade e piores LODs, especialmente para Br e I.^{78,85}

A potenciometria utilizando ISE é comumente empregada para a determinação de F, mas também pode ser utilizada para determinação de Cl, Br e I. O uso do ISE apresenta como desvantagem piores LODs quando comparado com as demais técnicas, o que dificulta a determinação dos analitos em baixas concentrações. Além do mais, esta técnica é susceptível a interferências de outros íons e, previamente às determinações, o pH das soluções deve ser controlado de acordo com cada tipo de eletrodo, assim como a força iônica do meio.^{77,86}

⁶ Mello, P. A. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.

⁷⁸ Krengel Rothensee, K. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 699-702.

⁸⁵ Hou, X., Jones, B. T. *Inductively Coupled Plasma-optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd, Winston-Salem, USA, 2000.

⁷⁷ Antes, F. G. *et al.*, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 1193-1198.

⁸⁶ Itota, T. *et al.*, *Journal of Dentistry* 32 (2004) 117-122.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos, os reagentes e as amostras de solo utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, estão descritos os procedimentos e as otimizações dos métodos de preparo de amostras avaliados para posterior determinação de halogênios em solos contendo teores variados de matéria orgânica. Devido à pouca disponibilidade de CRMs de solo, a exatidão foi avaliada através da comparação entre os resultados obtidos empregando cada método e através do uso de um CRM de carvão. Cabe destacar que as otimizações dos métodos de preparo de amostra não foram feitas, necessariamente, em função da maior massa possível de ser utilizada em cada método, uma vez que as principais dificuldades na determinação de halogênios em solos não estão relacionadas às baixas concentrações dos analitos e sim à adequabilidade dos métodos utilizados em preparar as amostras de forma adequada.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Neste trabalho, foram avaliados quatro métodos de preparo de amostra para a determinação de halogênios (F, Cl, Br e I) em solos contendo teores variados de matéria orgânica, por IC e ICP-MS. Os seguintes métodos foram avaliados: combustão iniciada por micro-ondas (MIC), combustão em tubo de quartzo seguida por piroidólise (QTC-P), decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC) e extração assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAE-SRC). Os equipamentos utilizados na avaliação de cada método estão descritos a seguir.

Para a avaliação do método de MIC foi utilizado um forno de micro-ondas (Multiwave 3000[®], Anton Paar, Áustria) equipado com 8 frascos de quartzo com volume interno de 80 mL. As condições máximas de temperatura, pressão e potência, recomendadas pelo fabricante, são de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. Este equipamento permite o acompanhamento em tempo real destes parâmetros, durante o programa de irradiação. O resfriamento do sistema é feito através de passagem forçada de ar através do rotor contendo os frascos. Para a decomposição por MIC, foi utilizado um suporte de quartzo comercial (16 427, Anton Paar) para a inserção das amostras nos frascos de quartzo. Uma prensa hidráulica (Hydraulic Press 15 ton, Specac, Inglaterra) foi utilizada para o preparo das amostras na forma de comprimidos. O mesmo forno de micro-ondas foi utilizado para a decomposição dos solos por decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) para a determinação de metais. Para a decomposição por MAWD foi utilizado um rotor com 16 frascos de politetrafluoretileno (PTFE) com volume interno de 100 mL. As condições máximas de operação de temperatura, pressão e potência, recomendadas pelo fabricante, são de 210 °C, 40 bar e 1400 W, respectivamente.

O analisador de partícula Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Reino Unido) foi utilizado para a determinação da distribuição do tamanho de partícula dos solos por difração a laser. Para agitação e introdução das amostras no equipamento foi utilizado o acessório Hydro 2000S (Malvern Instruments).

Para a medição da temperatura da chama nos métodos de combustão foi utilizado um pirômetro infravermelho (UX20P, Ircon, EUA) que possibilita a determinação de temperaturas na faixa de 600 a 3000 °C através do quartzo. A determinação da temperatura foi feita no comprimento de onda de 0,96 µm e a

emissividade utilizada foi de 0,95. Uma bomba calorimétrica de aço inoxidável foi utilizada para a determinação do calor de combustão da celulose e do óleo mineral.

Para as determinações de pH foi utilizado um potenciômetro digital (781 pH/Ion Meter, Metrohm, Suíça) com resolução de 0,01 unidades de pH, equipado com eletrodo de vidro combinado (6.0258.010, Metrohm).

A decomposição dos solos por QTC-P foi feita utilizando um tubo de quartzo (20 mm de d. i. e 450 mm de comprimento), aquecido por um forno elétrico tubular (2346, Sanchis, Brasil) com temperatura máxima de operação de 1200 °C. Um suporte de quartzo, no formato de uma barqueta (13 mm de d.i. e 40 mm de comprimento), foi utilizado para inserção das amostras no interior do tubo de quartzo. A introdução de água no tubo de quartzo foi feita através de uma bomba peristáltica (IPC8, Ismatec, Suíça). Para promover a combustão da amostra foi introduzido oxigênio (pureza de 99,6%, White Martins-Praxair, Brasil), sendo a vazão de O₂ controlada por um fluxômetro (2A13, Key Instruments, EUA). Uma serpentina de vidro, resfriada à temperatura de 4 °C por um circulador de água (Q-214U2, Quimis, Brasil), foi conectada na saída do tubo de quartzo para a condensação dos vapores.

Para a avaliação dos métodos de MAWD-SRC e MAE-SRC foi utilizado um forno de micro-ondas (UltraWAVE™ Milestone, Itália) equipado com uma câmara única de reação de aço inoxidável, revestida com uma câmara de PTFE com capacidade de 1 L. Os suportes utilizados apresentam capacidade máxima para 5 (volume interno de 40 mL) ou 15 (volume interno de 15 mL) frascos de quartzo. De acordo com as recomendações do fabricante, o sistema possui temperatura, pressão e potência máximas de operação de 300 °C, 160 bar e 1500 W, respectivamente. O resfriamento do sistema é feito através de passagem forçada de água no interior da câmara de reação.

Após o preparo das amostras, a determinação dos halogênios foi feita por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). A determinação de fluoreto e cloreto foi feita utilizando um cromatógrafo de íons (MagIC professional 850, Metrohm) equipado com um detector de condutividade (819 IC detector, Metrohm), amostrador automático com capacidade para 36 amostras (813 Compact Autosampler, Metrohm) e módulo de supressão química (833 supressor Unit, Metrohm). A coluna de troca aniônica utilizada (Metrosep A Supp 5, Metrohm) é preenchida com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico) com 150 x 4 mm de d.i. e 5 µm de diâmetro de partícula. Também foi utilizada uma coluna guarda preenchida com o mesmo material (Metrosep A Supp

Guard 4/5, Metrohm). A vazão da bomba foi ajustada em $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ e foi utilizada uma alça de amostragem de $100 \mu\text{L}$. Para a determinação de F por ISE foi utilizado um potenciômetro (781 pH/Ion meter, Metrohm) equipado com um eletrodo seletivo para fluoreto (6.0502.150, Metrohm) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (6.0726.100, Metrohm).

A determinação de Br e I foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (NexION 300X, PerkinElmer, EUA). O espectrômetro utilizado foi equipado com tocha e tubo injetor de quartzo, nebulizador pneumático concêntrico (TQ-30-A3, Meinhard, EUA) e câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Austrália).

Para a determinação de C por ICP-OES foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vista axial (Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Alemanha). O espectrômetro foi equipado com tocha de quartzo e tubo injetor de alumina, câmara de nebulização de duplo passo (tipo *Scott*) e nebulizador de fluxo cruzado (*cross flow*).

A caracterização das amostras através da determinação de metais nos digeridos obtidos após MAWD também foi feita por ICP-MS e ICP-OES, utilizando os espectrômetros descritos anteriormente. As condições operacionais dos equipamentos de ICP-MS e ICP-OES utilizadas para a determinação dos analitos estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais utilizadas para a determinação por ICP-MS e ICP-OES.

Parâmetro	ICP-OES	ICP-MS
Potência do gerador de radiofrequência, W	1400	1300
Vazão do gás principal, L min ⁻¹	12,0	18,0
Vazão do gás auxiliar, L min ⁻¹	1,0	1,2
Vazão do gás de nebulização, L min ⁻¹	1,00	1,01
Câmara de nebulização	Scott	Ciclônica
Nebulizador	Cross flow	Concêntrico

Elemento	Comprimento de onda, nm	Isótopo, m/z
Br	-	79
I	-	127
C	193,030	-
Y ^a	371,029	-
Ag	-	109
Al	396,152	-
Ba	455,404	138
Ca	393,366	-
Cd	214,438	111
Co	238,892	59
Cr	267,716	53
Cu	324,752	63
Fe	259,941	-
K	766,491	-
Mg	280,270	-
Mn	257,611	55
Na	589,592	-
Ni	231,604	60
Pb	220,353	208
Sr	407,771	86
Ti	334,941	-
Zn	213,856	-

^a Usado como padrão interno na determinação de C.

Outros equipamentos também foram utilizados, tais como: balança analítica (modelo AY 220, Shimadzu, Japão) com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g, banho de ultrassom multifrequência (Transsonic TI-H-5, Elma, Alemanha) e

estufa convencional com circulação de ar (400/2ND, Nova Ética, Brasil) para pesagem das amostras, descontaminação e secagem dos materiais, respectivamente.

3.2 REAGENTES E MATERIAIS

A água utilizada no preparo das soluções de referência e demais reagentes, bem como para a diluição das amostras foi previamente destilada, deionizada e, posteriormente, purificada em um sistema Milli-Q® (18,2 MΩ cm, Millipore Corp., EUA). Os ácidos concentrados (HNO₃ 65%, e HCl 37% m/m, Merck, Alemanha) foram previamente purificados em um sistema de sub-ebulição (DuoPur, Milestone) e, juntamente com ácido fluorídrico (HF 40%, Sigma Aldrich, EUA), foram utilizados na decomposição dos solos por MAWD para a posterior determinação de metais. Ácido nítrico concentrado também foi utilizado no frasco reacional do sistema UltraWAVE™ e para a limpeza dos materiais utilizados nos procedimentos de decomposição. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 50%, Vetec, Brasil) foi utilizado para a decomposição dos solos por MAWD-SRC para a posterior determinação de halogênios.

A determinação da concentração de H₂O₂ nos digeridos obtidos após MAWD-SRC foi feita por titulação com uso de uma solução de KMnO₄ preparada a partir do sal (Merck). Para o procedimento de MAE-SRC, as soluções extratoras utilizadas foram preparadas a partir de solução de amônia (Merck) e hidróxido de tetrametilamônio (TMAH, Merck) em água.

Óleo mineral branco (Alpha Química, Brasil) foi utilizado como meio dispersante para a determinação da distribuição do tamanho de partícula dos solos.

Para a determinação de metais por ICP-MS e ICP-OES foi utilizada uma solução de referência multielementar (10 mg L⁻¹, SCP33MS, SCP Science, Canadá) contendo todos os analitos. O preparo das soluções para a curva de calibração, foi feito pela diluição da solução de referência multielementar em HNO₃ 5% (v/v) na faixa de 2,5 a 100 µg L⁻¹ e 0,01 a 10 µg L⁻¹, para as determinações por ICP-OES e ICP-MS, respectivamente. Para a determinação de carbono, as soluções de referência foram preparadas a partir da dissolução de ácido cítrico (Merck) em água, e ítrio (concentração final de 1 mg L⁻¹, Spex CertPrep, EUA) foi utilizado como padrão interno.

A fase móvel utilizada para a determinação de F e Cl por IC foi preparada a partir da dissolução de Na_2CO_3 (Merck) e NaHCO_3 (Merck) em água ($3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ Na_2CO_3 e 1 mmol L^{-1} NaHCO_3 , respectivamente). A solução utilizada para regeneração da coluna de supressão química do cromatógrafo foi preparada a partir da diluição do ácido sulfúrico (Merck) em água na concentração de 100 mmol L^{-1} . Para a determinação de F e Cl por IC foi utilizada uma solução de referência multielementar (10 mg L^{-1} , Fluka, Sigma Aldrich) e as soluções para a curva de calibração foram preparadas através da diluição da solução de referência em água, na faixa de 10 a $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Para a determinação de F por ISE, foi utilizado tampão de ajuste da força iônica total (TISAB). Esta solução foi preparada através da dissolução de NaCl (Merck), ácido ciclohexano diamino tetraacético (CDTA, Merck) e ácido acético (Merck). Após o preparo, o pH da solução foi ajustado a 5,5 com NaOH (Merck). As soluções utilizadas para a curva de calibração na determinação de F por ISE foram preparadas a partir da dissolução do sal NaF (Merck) em água, na faixa de 250 e $10000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

As soluções estoque utilizadas para a curva de calibração na determinação de Br e I por ICP-MS foram preparadas a partir da dissolução de KBr e KI (Merck) em água. Os padrões utilizados para a calibração foram preparados por sucessivas diluições das soluções estoque em NH_4OH 10 mmol L^{-1} , na faixa de 1 a 10 e 0,1 a $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Br e I, respectivamente.

Para a decomposição dos solos por MIC, foram utilizados discos de papel de filtro (15 mm de diâmetro e $15,3 \pm 0,3 \text{ mg}$) contendo baixo teor de cinzas (n° 5891, Schleicher & Schüll, Alemanha). O papel de filtro foi previamente descontaminado com etanol (Merck) por 20 min em chapa de aquecimento. A solução iniciadora da combustão (NH_4NO_3 6 mol L^{-1}) foi preparada pela dissolução do respectivo sal (Merck) em água. Oxigênio com pureza de 99,6% (White Martins) foi usado para a decomposição das amostras por MIC e QTC-P. As soluções absorvedoras estudadas foram preparadas através da diluição de uma solução de amônia em água (30%, Merck). Filmes de polietileno (espessura de 0,02 mm, 10 mg) e óleo mineral branco (Alpha Química) foram utilizados para a formação dos invólucros das amostras de solos.

3.3 AMOSTRAS

As amostras de solo utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram obtidas de áreas imperturbadas da Groelândia, Finlândia e da região dos Alpes. Após a coleta das amostras (6 cm de diâmetro e 10 cm de profundidade) foi feita a remoção de musgos, raízes e líquens, sendo que estas permaneceram congeladas até a etapa de moagem. Na Figura 2 pode ser observado o aspecto do solo obtido após as etapas de coleta e moagem.



Figura 2. Aspecto do solo obtido após as etapas de A) coleta e B) moagem (após a remoção de musgos, raízes e líquens).

A caracterização quanto ao teor de umidade foi feita de acordo com a norma ASTM D 2216-98⁸⁷. Para tanto, os solos foram submetidos à secagem em estufa com circulação de ar, na temperatura de 110 °C por 2 h, até a obtenção de massa constante após a etapa de pesagem.

Posteriormente, os solos foram caracterizados quanto à distribuição do tamanho de partícula. Para tanto, aproximadamente, 100 mg dos solos “A1”, “B3” e “C2” foram misturados com o óleo mineral, utilizado como meio dispersante. A velocidade de agitação empregada para a introdução das amostras no equipamento foi de 1500 rpm, sendo reduzida para 500 rpm durante a determinação.

O teor de matéria orgânica foi determinado por perda da fração orgânica após aquecimento em forno tipo mufla (2 h a 550 °C).⁸⁷

⁸⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2216-98, Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils, 1998.

Posteriormente, as amostras foram separadas em três grupos de acordo com o teor de matéria orgânica presente e, os grupos foram, arbitrariamente, nomeados “A”, “B” e “C”. Na Tabela 3 está demonstrado o teor de matéria orgânica presente em cada solo bem como a distribuição das amostras em grupos.

Tabela 3. Separação dos solos de acordo com o teor de matéria orgânica presente.

Grupo	Amostra	Teor orgânico, %
A	A1	7,9
	A2	8,1
	A3	9,3
B	B1	47,6
	B2	48,5
	B3	50,1
C	C1	95,3
	C2	95,3
	C3	95,5

Como pode ser observado na Tabela 3, três grupos, contendo três amostras cada, foram avaliados: *i*) amostras contendo teor de matéria orgânica inferior a 10% (“A1”, “A2” e “A3”), *ii*) amostras contendo cerca de 50% de matéria orgânica (“B1”, “B2” e “B3”) e *iii*) amostras contendo elevado teor de matéria orgânica, superior a 95% (“C1”, “C2” e “C3”). Cabe ressaltar que solos contendo teores variados de matéria orgânica foram utilizados para que a eficiência dos métodos de preparo de amostra investigados fosse avaliada com relação a este parâmetro.

Posteriormente, os solos “A1”, “B3” e “C2” (contendo teor de matéria orgânica de aproximadamente 8, 50 e 95%, respectivamente) foram selecionados arbitrariamente e caracterizados quanto à concentração de metais por ICP-MS e ICP-OES após decomposição por MAWD. O procedimento utilizado para a decomposição dos solos foi adaptado da recomendação da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), descrito no método 3052.⁸⁸ Para tanto, 125 mg de solo foram decompostos utilizando uma mistura de ácidos concentrados (4,5 mL de HNO₃, 1 mL de HCl e 1,5 mL de HF). O programa de irradiação por micro-ondas utilizado foi: 1400 W por 40 min (rampa de 10 min) e 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). Os limites

de pressão e temperatura foram mantidos em 40 bar e 210 °C, respectivamente, e a taxa de aumento de pressão em 0,8 bar s⁻¹. Após o resfriamento do sistema, os digeridos foram recolhidos e aferidos a 25 mL para a posterior etapa de determinação de metais por ICP-MS e ICP-OES.

3.4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE SOLOS

Neste trabalho, foram investigados quatro métodos de preparo de amostras (MIC, QTC-P, MAWD-SRC e MAE-SRC) para a posterior determinação de halogênios em solos contendo teores variados de matéria orgânica. Cabe destacar que as otimizações dos parâmetros de cada método foram feitas com os solos “A1”, “B3” e “C2” (um solo de cada grupo), classificados de acordo com o teor de matéria orgânica. Posteriormente, os métodos avaliados, com as condições otimizadas, foram aplicados para as outras amostras de solo utilizadas neste trabalho.

3.4.1 Combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado (MIC)

Para a decomposição dos solos por MIC, aproximadamente, 100 mg de solo foram prensados na forma de um comprimido (13 mm, 3 ton) e submetidos à decomposição. A fim de investigar o uso da celulose microcristalina como auxiliar da combustão na volatilização dos analitos (conforme outros trabalhos publicados na literatura^{8,75}), os solos também foram decompostos por MIC misturados à celulose. Nas decomposições feitas com uso da celulose, 100 mg de solo foram misturados com celulose microcristalina (100 a 500 mg), previamente à formação do comprimido da amostra (13 mm, 3 ton). Também foram feitos estudos para a decomposição das amostras na forma “não-prensada” com uso de invólucros de polietileno com diferentes espessuras. A formação dos invólucros com filme fino de polietileno foi feita de acordo com um trabalho anterior para a decomposição de petróleos.⁷⁰ Para tanto, um filme de polietileno (dimensões de 5 x 5 cm) foi posicionado sobre uma placa de PTFE contendo cavidades com 1 cm de profundidade e 1 cm de diâmetro.

⁸ Picoloto, R. S. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 123-130.

⁷⁵ Pereira, R. M. et al., *Talanta* 147 (2016) 76-81.

⁷⁰ Pereira, J. S. F. et al., *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

Em seguida, o filme de polietileno foi pressionado para baixo, com auxílio de um bastão de PTFE, de forma a formar uma cavidade, sendo a amostra adicionada no interior desta cavidade formada. Após, o invólucro formado foi fechado com uso de uma pinça e selado sob aquecimento de uma resistência elétrica. As etapas envolvidas para a decomposição do solo na forma de comprimido (misturado com a celulose), bem como para a confecção dos invólucros dos solos com filme fino de polietileno estão mostradas nas Figuras 4 e 5.



Figura 3. Etapas envolvidas na formação dos comprimidos do solo misturado com celulose: A) pesagem do solo e da celulose, B) mistura do solo e da celulose com auxílio de uma espátula e C) comprimido formado após prensagem.

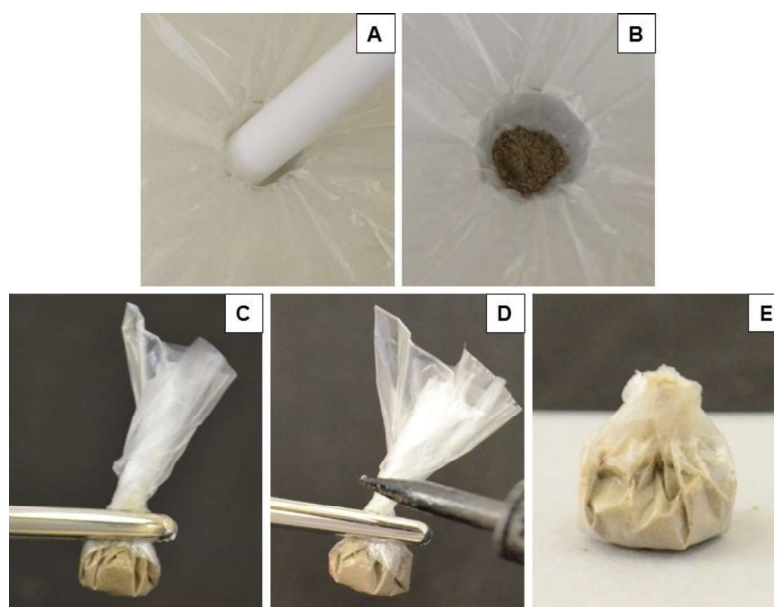


Figura 4. Etapas envolvidas na formação dos invólucros dos solos com filme fino de polietileno: A) formação da cavidade, B) preenchimento da cavidade formada com a amostra, C) fechamento do invólucro com uso de uma pinça, D) fechamento e remoção do excesso de filme de polietileno do invólucro com uso de uma resistência elétrica e E) invólucro de solo formado.

Após a confecção dos comprimidos ou invólucros da amostra, estes foram posicionadas, juntamente com papel de filtro, sobre o suporte de quartzo. Sobre o papel de filtro, foram adicionados 50 μL de uma solução iniciadora da combustão (NH_4NO_3 6 mol L^{-1}) e, em seguida, o suporte de quartzo foi introduzido no frasco de quartzo previamente preenchido com 6 mL de solução absorvedora. A solução absorvedora mais adequada para a retenção dos halogênios avaliados (F, Cl, Br e I) foi investigada utilizando água ou NH_4OH 10, 25, 50 e 100 mmol L^{-1} . Após o fechamento dos frascos e o seu posicionamento no rotor, os frascos foram pressurizados com 20 bar de oxigênio e submetidos à irradiação com micro-ondas a 1400 W por 5 min e 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). Os limites de pressão e temperatura foram mantidos em 80 bar e 280 °C, respectivamente, e a taxa de aumento de pressão em 0,3 bar s^{-1} . Após o término do programa de irradiação e o resfriamento dos frascos, os digeridos foram recolhidos e aferidos a 25 mL para a posterior etapa de determinação. Após cada ciclo de decomposição por MIC, os frascos e os suportes foram descontaminados, primeiramente com 6 mL de HNO_3 concentrado e após, com 6 mL de água, ambos procedimentos sob aquecimento em forno de micro-ondas por 10 min a 1400 W e 20 min a 0 W (etapa de resfriamento).

Para a investigação da temperatura máxima e do tempo de combustão atingidos durante a decomposição dos auxiliares de combustão, foi feita uma modificação no sistema através de um corte na parte frontal da capa de proteção de um dos frascos, permitindo assim, a visualização da combustão da amostra. Neste procedimento foi utilizado um programa recomendado para verificação da potência irradiada (*power check*), o qual não exige a utilização de todos os aparatos de segurança, como a capa de proteção do rotor. Para estes experimentos, o frasco com a capa de proteção modificada foi posicionado em frente à porta do forno para a visualização da chama. Na Figura 6 pode ser observado a modificação da capa do frasco, bem como o posicionamento do mesmo no forno de micro-ondas.

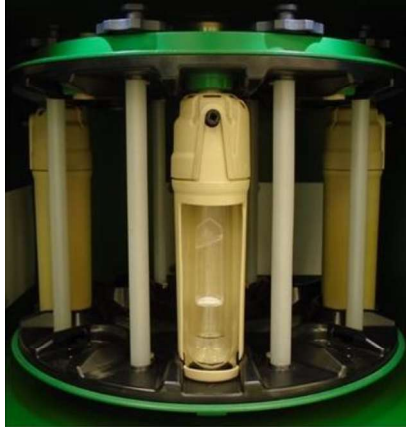


Figura 5. Vista frontal do frasco de combustão com a abertura feita na capa de proteção para a determinação da temperatura e do tempo de combustão.

Cabe destacar que este experimento não é recomendado pelo fabricante do forno de micro-ondas e, assim, para estes experimentos, uma proteção de policarbonato (1 cm de espessura) foi adaptada na frente da cavidade do forno para garantir a segurança do operador. A temperatura atingida durante a combustão das amostras foi determinada com auxílio de um pirômetro infravermelho. A modificação feita no sistema também permitiu a observação do tempo de queima das amostras durante a etapa de decomposição por combustão.

Para a avaliação do calor liberado durante a combustão da celulose e do óleo mineral foi utilizada uma bomba calorimétrica. Inicialmente, foi feita a decomposição de ácido benzóico para a determinação da capacidade calorífica do calorímetro. Para tanto, as amostras foram pesadas e fixadas aos dois eletrodos da bomba, com auxílio de um fio metálico. Posteriormente, a bomba calorimétrica foi preenchida com oxigênio, à pressão de 20 bar. A bomba calorimétrica foi imersa em um banho de água com agitação mecânica e uma diferença de potencial elétrico foi aplicada para promover a ignição da amostra. Durante a combustão, foi feita a observação da temperatura do banho de água com auxílio de um termômetro, e a variação de temperatura observada antes e após a combustão das amostras, foi utilizada nos cálculos da determinação da capacidade calorífica do calorímetro e do calor de combustão liberado pela queima da celulose e do óleo mineral.

3.4.2 Combustão em tubo de quartzo seguida por piroidrólise (QTC-P)

Para a decomposição dos solos por QTC-P, aproximadamente, 25 mg do solo foram diretamente pesados no interior da barqueta de quartzo. Da mesma forma que no método de MIC, o uso da celulose microcristalina foi investigado como auxiliar na etapa de combustão. Massas de 25 a 200 mg de celulose microcristalina foram adicionados sobre o solo, previamente pesado na barqueta, sendo a barqueta inserida no tubo de quartzo para etapa de combustão. A vazão de oxigênio foi fixada em 200 mL min⁻¹ para promover a combustão da amostra e carrear os vapores gerados para o condensador. Após a combustão, a barqueta contendo o resíduo da amostra foi inserida no interior do forno para a etapa de hidrólise, sendo a temperatura deste mantida em 1000 °C. A mesma vazão de oxigênio utilizada na etapa de combustão (200 mL min⁻¹) foi aplicada na etapa de hidrólise para o arraste dos analitos até o condensador. A vazão de água utilizada para a hidrólise dos analitos foi de 1,0 mL min⁻¹.¹⁵ O tempo de aquecimento (2,5, 5, 10 e 15 min) em que a barqueta, após a combustão da amostra, permaneceu no interior do forno foi investigado para o solo "C2" (maior teor de matéria orgânica). Após a otimização do tempo de aquecimento, este tempo foi aplicado na decomposição dos outros solos avaliados. Um esquema do sistema utilizado para a decomposição dos solos por QTC-P está mostrado na Figura 7.

¹⁵ Hofmann, N. R. *et al.*, *Analytical Letters* 49 (2016) 1903-1906.

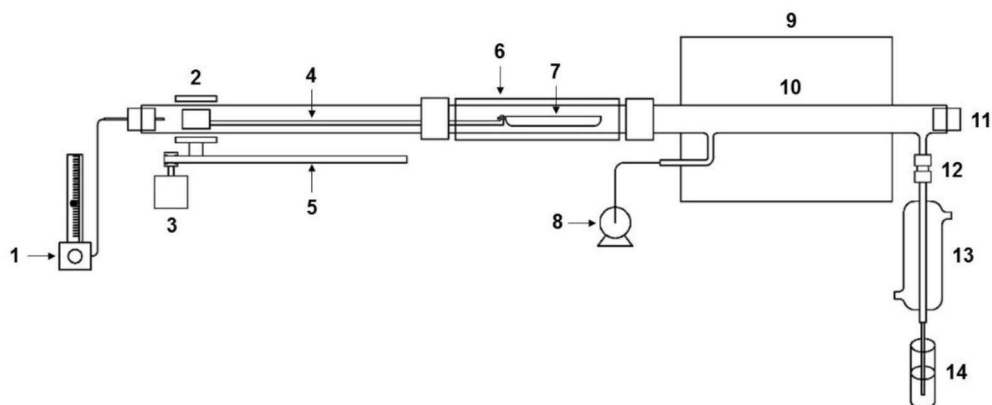


Figura 6. Esquema do sistema utilizado para a decomposição dos solos por combustão em tubo de quartzo seguida por piroidrólise: 1) regulador de fluxo de oxigênio; 2) acoplador magnético; 3) motor de passo; 4) haste de quartzo; 5) correia; 6) tubos concêntricos de vidro; 7) barqueta de quartzo; 8) bomba peristáltica (introdução de água); 9) forno elétrico; 10) tubo de quartzo; 11) rolhas de silicone; 12) junções de PTFE; 13) condensador à água e 14) frasco contendo a solução absorvedora.

Os gases gerados na etapa de combustão e aquecimento da amostra no interior do forno foram condensados e retidos em uma solução absorvedora (6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1}). Após, estas soluções foram aferidas a 25 mL com água, previamente à etapa de determinação. Após cada etapa de decomposição, os resíduos remanescentes das amostras foram removidos manualmente da barqueta de quartzo, sendo esta submetida à descontaminação por 30 min a 1000 °C.

3.4.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC)

O método de MAWD-SRC foi aplicado para a decomposição dos solos, utilizando somente H_2O_2 como solução digestora, para a posterior determinação de halogênios, conforme um trabalho publicado na literatura para a decomposição de mel e determinação de halogênios.⁵⁹ Para o procedimento de decomposição, massas de 100, 50 e 25 mg dos solos “A1”, “B3” e “C2”, respectivamente, foram pesadas no

⁵⁹ Souza, J. P. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.

interior dos frascos de quartzo, sendo adicionados sobre a amostra 10 mL de H₂O₂ 50%, usado como solução digestora. Após o posicionamento dos frascos no suporte, este foi adicionado no interior da cavidade do equipamento, previamente preenchida com 130 mL de água e 6 mL de HNO₃ concentrado, e a cavidade foi pressurizada com 40 bar de Ar. Na Figura 8 estão mostradas as etapas envolvidas na decomposição dos solos pelo método de MAWD-SRC.

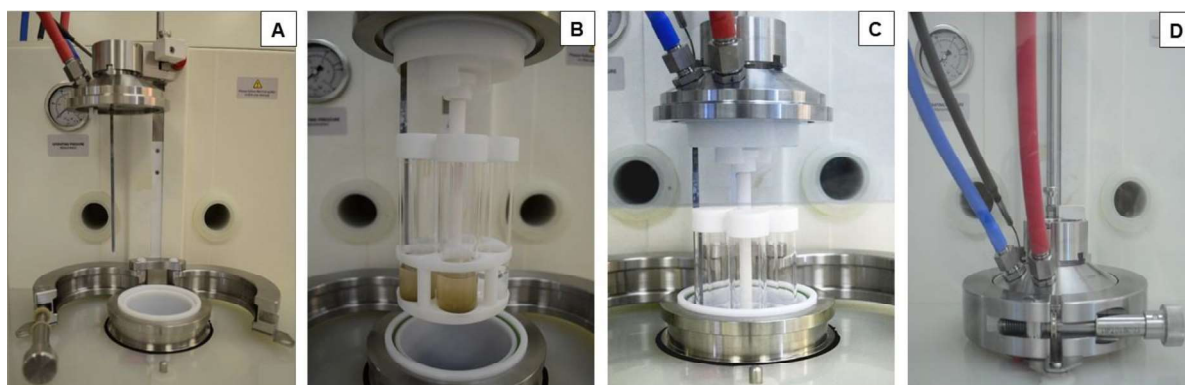


Figura 7. Etapas envolvidas na decomposição de solo pelo método de MAWD-SRC: A) frasco de PTFE posicionado na parte inferior da cavidade do forno; B) posicionamento do rotor, contendo os frascos, na parte superior da cavidade do forno; C) inserção do rotor no interior do frasco de PTFE e D) fechamento do sistema.

Para a decomposição dos solos por MAWD-SRC, foram avaliadas temperaturas de aquecimento de 150, 200, 225, 250 e 270 °C (rampa de 20 min) e o tempo de permanência nestas temperaturas foi fixado em 15 min. Após o resfriamento do sistema (taxa de despressurização de 3 bar min⁻¹), os digeridos foram recolhidos em frascos de polipropileno e aferidos a 25 mL com água, para a posterior determinação dos halogênios. Após cada ciclo de decomposição por MAWD-SRC, os frascos foram descontaminados, primeiramente com 6 mL de HNO₃ concentrado e, após, com 6 mL de água, ambos procedimentos sob aquecimento por radiação micro-ondas por 10 min a 250 °C e etapa de resfriamento de, aproximadamente, 40 min.

3.4.4 Extração assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAE-SRC)

No método de extração assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação foram avaliados parâmetros como a temperatura e o tipo de solução extratora utilizada (H_2O , NH_4OH 100 mmol L^{-1} e TMAH 100 mmol L^{-1}). Para tanto, aproximadamente, 100 mg dos solos "A1" e "B3" e 25 mg do solo "C2" foram pesados no interior dos frascos de quartzo e 10 mL de solução extratora foram adicionados sobre a amostra. Após esta etapa, o suporte contendo os frascos, foi posicionado no interior da cavidade do equipamento previamente preenchida com 130 mL de água e 6 mL de HNO_3 concentrado. Posteriormente, a cavidade do equipamento foi pressurizada com 40 bar de Ar. Para a decomposição dos solos por MAE-SRC foram avaliadas as temperaturas de aquecimento de 90 e 270 °C (rampa de 20 min) e o tempo de permanência nestas temperaturas foi fixado em 15 min. Ao final do programa de irradiação, despressurização do sistema (3 bar min^{-1}) e o resfriamento dos frascos, as soluções resultantes foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas a 25 mL com água, para a posterior etapa de determinação dos halogênios. Após cada ciclo de decomposição, os frascos foram descontaminados com 6 mL de HNO_3 concentrado e após, com 6 mL de água, sob aquecimento por micro-ondas por 10 min a 250 °C, com etapa de resfriamento de, aproximadamente, 40 min. Na Figura 3 está mostrado um fluxograma dos métodos de preparo de amostra investigados, bem como os principais parâmetros avaliados em cada método.

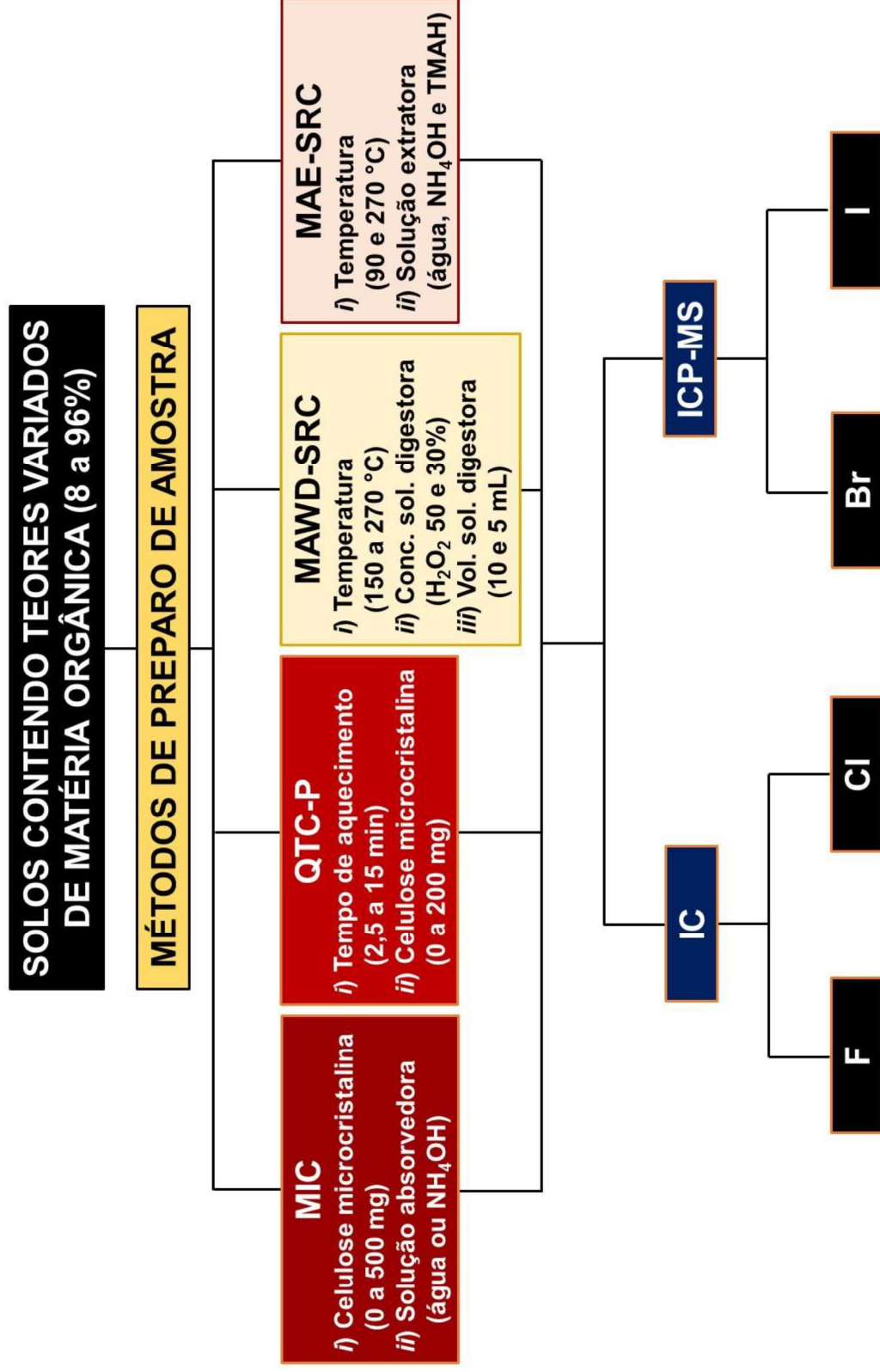


Figura 8. Fluxograma dos métodos avaliados para a determinação de halogênios em solos contendo teores variados de matéria orgânica.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo da avaliação dos métodos de preparo de amostra investigados para a determinação de halogênios em solos por IC e ICP-MS. Posteriormente, será feita uma discussão quanto às principais características dos métodos de preparo de amostra avaliados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, os solos “A1”, “A2” e “A3” foram caracterizados quanto ao teor de umidade e ao tamanho de partícula. O teor de umidade presente nos três solos foi inferior a 0,5%. Assim, os resultados obtidos para a concentração dos analitos foram expressos em base seca. Com relação a distribuição volumétrica do tamanho de partícula pode ser observado que 50% das partículas dos solos “A1”, “B3” e “C2” apresentam diâmetro médio de partícula de até 20 μm .

A determinação de metais nos solos foi feita por ICP-MS e ICP-OES após decomposição pelo método de MAWD. Para tanto, as decomposições foram feitas com 125 mg de solo e 6 mL de uma mistura de ácidos concentrados (4,5 mL de HNO_3 + 1 mL de HCl + 1,5 mL de HF). Os resultados obtidos após a determinação de metais por ICP-MS e ICP-OES estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos para a determinação de metais por ICP-MS^a e ICP-OES^b em solos contendo teores variados de matéria orgânica (n = 2).

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Solo "A1"	Solo "B3"	Solo "C2"
Ag ^a	0,47 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,08 ± 0,01
Al ^b	12106 ± 545	7153 ± 4069	3123 ± 179
Ba ^b	497 ± 29	57,6 ± 2,8	30,8 ± 1,0
Ca ^b	5051 ± 195	5575 ± 2197	4043 ± 185
Co ^a	9,14 ± 0,47	10,5 ± 0,4	1,98 ± 0,09
Cu ^b	8,77 ± 0,49	9,22 ± 0,68	9,63 ± 0,62
Cd ^a	0,24 ± 0,01	0,65 ± 0,02	0,14 ± 0,01
Cr ^a	76,5 ± 12,6	47,9 ± 3,3	3,30 ± 0,17
Fe ^b	37566 ± 1644	20941 ± 1012	1832 ± 126
K ^b	16486 ± 1115	2367 ± 792	15852 ± 818
Mg ^b	237 ± 8	801 ± 194	119 ± 7
Mn ^a	1071 ± 63	953 ± 34	5,14 ± 0,46
Na ^b	21366 ± 1094	837 ± 65	315 ± 25
Ni ^b	32,5 ± 5,4	21,2 ± 1,3	3,86 ± 0,61
Pb ^a	18,2 ± 0,75	56,8 ± 2,8	6,89 ± 0,30
Sr ^a	245 ± 12	33,9 ± 1,7	18,1 ± 1,0
Ti ^b	4517 ± 206	2840 ± 330	105 ± 6
Zn ^b	98,5 ± 4,5	90,0 ± 4,2	5,80 ± 0,24

Foi possível observar que os solos "A1", "B3" e "C2" apresentam concentração de metais bastante distintas entre si. Porém, concentrações elevadas de Al, Ca, Fe e K foram observadas para os três solos avaliados, visto que estes elementos estão majoritariamente presentes nos solos.¹ O solo "A1" (contendo teor de matéria orgânica inferior a 10%) apresentou concentração muito superior para Al, Ba, Cr, Fe, Na, Sr e Ti quando comparado aos outros solos. Para o solo "B3" (teor intermediário de matéria orgânica), elevados RSDs foram obtidos para Al, Ca, K e Mg após a decomposição. Por outro lado, o solo "C2" (teor de matéria orgânica superior a 95%) apresentou concentrações inferiores para todos os analitos, quando comparado aos solos "A1" e "B3", exceto para Cu, em que a concentração foi semelhante para os três solos. A concentração de Ti foi superior para os solos "A1" e "B3", visto que normalmente este elemento está associado a fração inorgânica dos solos.¹

¹ Conklin, A. R. *Introduction to Soil Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.

4.2 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA SOLOS E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS

Considerando as dificuldades no preparo de amostra de solo, principalmente devido aos teores elevados de matéria inorgânica presente, aliado à complexidade da determinação de halogênios, quatro métodos de preparo de amostra foram investigados neste trabalho. Neste sentido, buscou-se o desenvolvimento de métodos capazes de preparar as amostras de solo de forma eficiente, possibilitando a quantificação dos halogênios, principalmente, pelas técnicas de IC e ICP-MS.

4.2.1 Combustão iniciada por micro-ondas

O método de MIC é estabelecido na literatura para a decomposição de diversos tipos de matrizes, incluindo a decomposição de amostras consideradas como “difíceis de decompor”, como petróleo e seus derivados,^{65,69,70,89} materiais de alta pureza,^{90,91} polímeros,^{11,74,92-94} entre outros.^{67,95,96} Dentre as principais vantagens deste método, pode-se destacar a possibilidade do uso de massas relativamente elevadas de amostra (aproximadamente, 500 mg) e o uso de soluções diluídas (ácidas, alcalinas ou até mesmo água) para a absorção dos analitos, minimizando interferências e reduzindo os valores dos brancos durante a etapa de determinação.¹⁸

⁶⁵ Pereira, J. S. F. et al., *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

⁶⁹ Pereira, J. S. F. et al., *Microchemical Journal* 96 (2010) 4-11.

⁷⁰ Pereira, J. S. F. et al., *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

⁸⁹ Pereira, L. S. F. et al., *Fuel* 163 (2016) 175-179.

⁹⁰ Cruz, S. M. et al., *Microchemical Journal* 123 (2015) 28-32.

⁹¹ Grinberg, P. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 89-94.

¹¹ Krzyzaniak, S. R. et al., *Talanta* 158 (2016) 193-197.

⁷⁴ Mello, P. A. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 95-102.

⁹² Pereira, L. S. F. et al., *Talanta* 152 (2016) 371-377.

⁹³ Pereira, J. S. F. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1849-1857.

⁹⁴ Moraes, D. P. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

⁶⁷ Picoloto, R. S. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 107 (2015) 86-92.

⁹⁵ Antes, F. G. et al., *Talanta* 83 (2010) 364-369.

⁹⁶ Maciel, J. V. et al., *Food Chemistry* 145 (2014) 927-931.

¹⁸ Flores, E. M. M. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.

Nos últimos anos, algumas modificações vêm sendo propostas na MIC para aumentar a eficiência de decomposição ou promover maior recuperação para alguns analitos, de acordo com as características intrínsecas das amostras estudadas. Neste sentido, podem ser citadas as variadas formas de envolvimento de amostras pouco viscosas (filmes de polietileno, Parafilm M[®] ou cápsulas de policarbonato)⁷⁰, uso de retardante de chama (lã de vidro)⁷³ para amostras com elevada volatilidade, e o uso da grafite⁷⁵, cloreto de amônio⁷⁴ e celulose microcristalina^{8,75} para melhorar a recuperação de elementos específicos (ex. Cr). Porém, não foram encontrados trabalhos na literatura para a decomposição de solos por MIC (aplicação tradicional ou com alguma particularidade) para posterior determinação de halogênios. Possivelmente, este fato se deve às dificuldades associadas a decomposição de amostras com elevado teor de matéria inorgânica utilizando métodos e condições que permitam a subsequente determinação de halogênios.

Assim, foram avaliados alguns parâmetros para a otimização do método de MIC para a decomposição dos solos “A1”, “B3” e “C2” (contendo, aproximadamente, 8, 50 e 95% de matéria orgânica, respectivamente) que foram arbitrariamente selecionados para a otimização dos parâmetros do método de MIC. A determinação dos halogênios foi feita por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

4.2.1.1 Solos contendo baixo teor de matéria orgânica (inferior a 10%)

Para a avaliação do método de MIC para os solos contendo menor teor de matéria orgânica (“grupo A”) os estudos iniciais foram feitos com uso de 100 mg da amostra “A1”, na forma de comprimido e 6 mL de NH₄OH 50 mmol L⁻¹ como solução absorvedora. Porém, após a decomposição do solo, foi observado que o comprimido da amostra não foi totalmente decomposto, visto que algumas partes apresentavam aspecto semelhante ao aspecto observado quando a amostra foi apenas prensada (ainda com presença de matéria orgânica), sem ser submetida à combustão. Este fato já era esperado devido à elevada fração inorgânica do solo “A1”, a qual pode dificultar a decomposição da matéria orgânica, presente em quantidade muito inferior.

⁷⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

⁷³ Cruz, S. M. *et al.*, *Fuel* 160 (2015) 108-113.

⁷⁵ Pereira, R. M. *et al.*, *Talanta* 147 (2016) 76-81.

⁷⁴ Mello, P. A. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 95-102.

⁸ Picoloto, R. S. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 123-130.

Assim, a fim de aumentar a eficiência de decomposição, foi investigado o uso da celulose microcristalina misturada ao solo. Para tanto, foram utilizadas diversas massas de celulose como auxiliar da combustão. Neste sentido, 100 a 500 mg de celulose foram misturados ao solo, previamente à etapa de formação do comprimido. Conforme mostrado na Figura 9, após a decomposição do solo com uso da massa mínima de celulose (100 mg), não foram observados indícios de matéria orgânica e o resíduo obtido, possivelmente, deve-se à fração inorgânica da amostra.

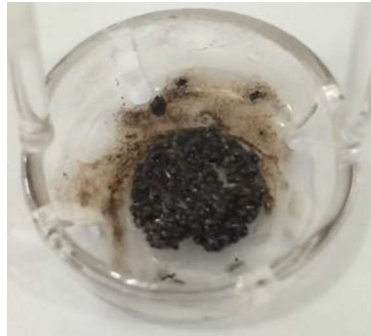


Figura 9. Aspecto do comprimido da amostra de solo obtido após a decomposição por MIC de 100 mg do solo “A1” com 100 mg de celulose microcristalina (sem etapa de refluxo).

Este fato mostra que o uso de um auxiliar de combustão foi necessário a fim de aumentar a eficiência de decomposição do solo e, conseqüentemente, a volatilização dos analitos (Figura 10). Na Figura 10 podem ser observados os resultados obtidos para a concentração dos halogênios após decomposição do solo “A1” por MIC na ausência e com o uso de 100 a 500 mg de celulose microcristalina.

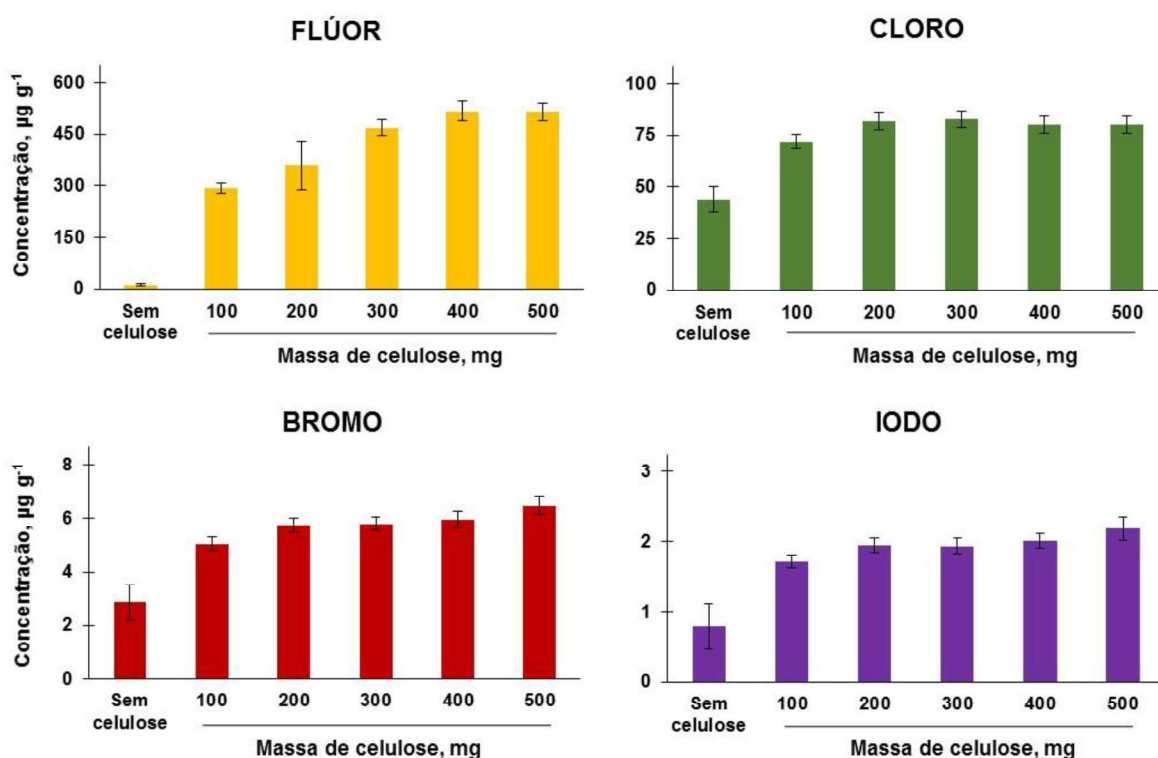


Figura 10. Influência do uso da celulose (100 a 500 mg) na combustão do solo “A1” (100 mg) para a posterior determinação dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 6 mL de NH_4OH 50 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que, na ausência de celulose, as concentrações obtidas para os halogênios foram muito inferiores às concentrações observadas quando a celulose microcristalina foi utilizada. Por exemplo, a concentração para F na ausência da celulose foi 98% inferior ao valor obtido quando 500 mg de celulose foram utilizados na combustão da amostra. Além disso, elevados RSDs (entre 15 e 40%) foram observados para os resultados obtidos para os quatro halogênios na ausência de celulose. Por outro lado, nos experimentos feitos com uso de celulose, pode ser observado um aumento progressivo na concentração dos halogênios com o aumento da massa de celulose utilizada. Não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) nos resultados obtidos para F, Br e I quando massas de celulose de 400 e 500 mg foram utilizadas. Para Cl, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) quando massas de celulose de 200 mg ou superiores foram utilizadas. Assim, o uso de 400 mg de celulose microcristalina foi escolhido,

com base na maior concentração obtida, como a condição mais adequada para a decomposição eficiente da amostra e volatilização quantitativa dos analitos.

Adicionalmente, foram feitos experimentos para avaliar a influência da solução absorvedora utilizada na absorção dos analitos. Para tanto, os experimentos foram feitos utilizando 400 mg de celulose e 6 mL de solução absorvedora (água ou NH_4OH na concentração de 10 a 100 mmol L^{-1}). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 11.

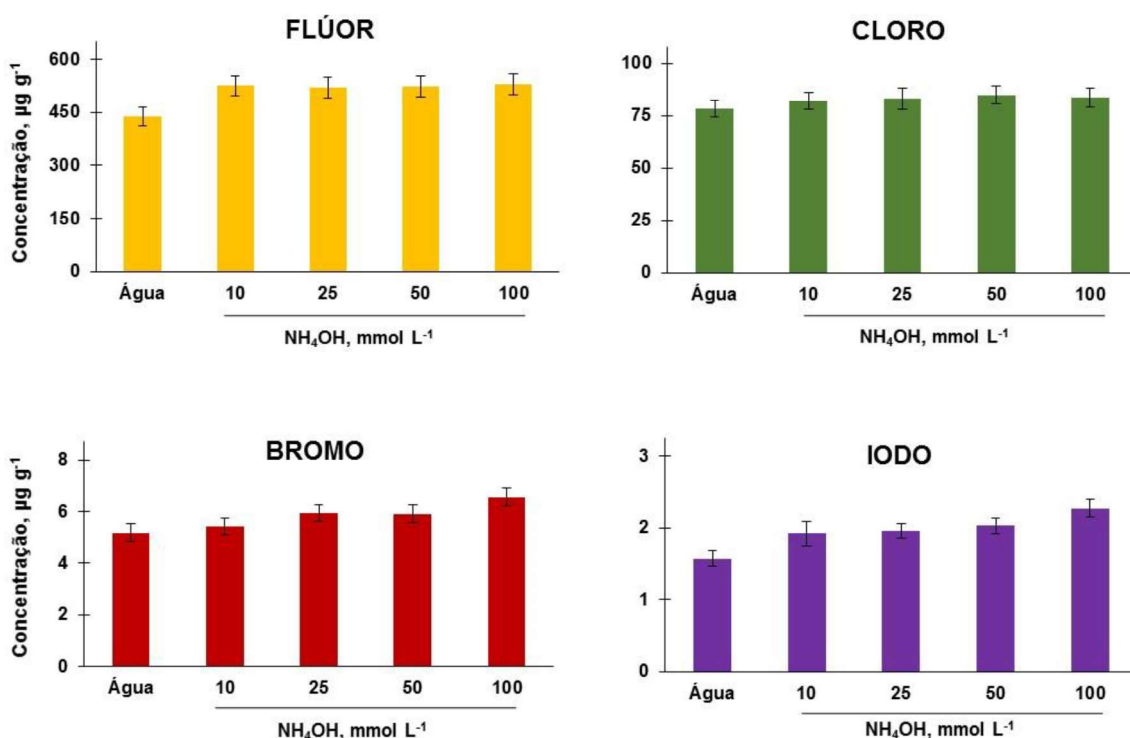


Figura 11. Influência da solução absorvedora na retenção dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 100 mg do solo “A1” + 400 mg de celulose e 6 mL de água ou NH_4OH (10, 25, 50 e 100 mmol L^{-1}) como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

De acordo com os resultados obtidos, foi observada a necessidade do uso de solução alcalina para a maior absorção de F, Br e I, uma vez que concentrações inferiores foram obtidas quando água foi utilizada como solução absorvedora. Com relação ao F, não foi observada diferença significativa (ANOVA, nível de confiança de 95%) utilizando entre 10 e 100 mmol L^{-1} de NH_4OH como solução absorvedora. Da mesma forma, não foi observada diferença significativa (ANOVA, nível de confiança

de 95%) para os resultados obtidos para Br na concentração de NH_4OH 50 mmol L^{-1} ou superior. Para I, os resultados obtidos utilizando NH_4OH 25 mmol L^{-1} ou soluções mais concentradas não apresentaram diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%). Com relação a absorção de Cl, foi possível observar que até mesmo água pode ser utilizada como solução absorvedora, uma vez que não foram observadas diferenças significativas em comparação com os resultados obtidos com o uso de soluções alcalinas (ANOVA, nível de confiança de 95%). A fim de utilizar uma solução absorvedora adequada para a absorção dos quatro halogênios avaliados (F, Cl, Br e I), os experimentos posteriores para a decomposição das amostras com teor de matéria orgânica inferior a 10% (grupo “A”) foram feitos com uso de 400 mg de celulose microcristalina e 6 mL de NH_4OH 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora. Os resultados obtidos para a decomposição dos solos do “grupo A” por MIC com e sem o uso de celulose estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a concentração de halogênios nos solos do “grupo A” após MIC (com e sem celulose). Os experimentos foram feitos utilizando 100 mg de amostra e 6 mL de NH_4OH 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, n = 3).

Elemento	Solo “A1”		Solo “A2”		Solo “A3”	
	Sem celulose	400 mg celulose	Sem celulose	400 mg celulose	Sem celulose	400 mg celulose
F ^a	10,9 \pm 3,12	528 \pm 30	15,2 \pm 1,1	165 \pm 9	16,2 \pm 0,9	504 \pm 23
Cl ^a	43,8 \pm 6,3	83,7 \pm 4,6	42,0 \pm 12,3	126 \pm 7	47,5 \pm 5,5	85,6 \pm 5,9
Br ^b	2,86 \pm 0,37	6,56 \pm 0,35	1,12 \pm 0,09	3,67 \pm 0,44	6,44 \pm 0,35	6,20 \pm 0,33
I ^b	0,79 \pm 0,32	2,27 \pm 0,12	0,81 \pm 0,10	1,48 \pm 0,24	2,81 \pm 0,21	2,76 \pm 0,16

^a Determinação por IC; ^b Determinação por ICP-MS.

Após a quantificação dos digeridos, foi possível observar que para os outros solos avaliados, foi observado o mesmo comportamento com relação a volatilização dos halogênios. Para os solos “A2” e “A3”, também foi necessário o uso da celulose microcristalina para a aumentar a volatilidade dos analitos, visto que concentrações inferiores foram obtidas nos experimentos feitos na ausência da celulose. Pode ser observado, também, que os solos “A1” e “A3” apresentaram concentrações na mesma

faixa de grandeza, para F, Cl, Br e I. Por outro lado, o solo “A2” apresentou concentrações inferiores às observadas nos outros solos avaliados.

4.2.1.1.1 Volatilização dos halogênios alterando a forma do solo “A1” ser submetido à combustão

Após a otimização das condições do método de MIC para a posterior determinação de halogênios em solos contendo elevado teor inorgânico, experimentos adicionais foram feitos para investigar a maior eficiência na decomposição da amostra e a maior volatilização dos analitos com uso da celulose. Para estes experimentos, os resultados obtidos nas condições otimizadas do método de MIC (decomposição de 100 mg do solo, na presença de 400 mg de celulose, e na forma de comprimido) foram considerados como valores de referência.

4.2.1.1.1.1 Influência da prensagem da amostra

Inicialmente, foi investigada a influência da “forma” da amostra ser submetida à combustão: decomposição na forma de comprimido ou decomposição na forma de pó (não-prensada, no interior de um invólucro). Se a pressão utilizada na confecção do comprimido da amostra for em excesso, uma maior compactação é obtida, o que pode prejudicar a difusão de oxigênio para o interior do comprimido durante a combustão dificultando a decomposição da amostra e a volatilização dos analitos. É importante salientar que para a confecção dos comprimidos foi utilizada a força mínima indicada pelo fabricante da prensa hidráulica (2 ton).

Para a decomposição do solo “A1” na forma “não-prensado”, 100 mg do solo foram envolvidos em filmes de polietileno, conforme descrito no item 3.4.1.1 (*Materiais e Métodos*). Após a confecção dos invólucros, estes foram posicionados no suporte de quartzo e submetidos à combustão. A solução absorvedora utilizada foi a solução selecionada nos experimentos anteriores com uso da celulose (6 mL de NH_4OH 100 mmol L^{-1}). Após a determinação dos halogênios, pode ser observado que a prensagem da amostra para a formação dos comprimidos influenciou na eficiência de decomposição da mesma e, conseqüentemente, na volatilização dos analitos. Quando a amostra foi decomposta na forma de invólucro (“não-prensado”), foi observado um aumento muito significativo na concentração obtida para os halogênios avaliados. Na

comparação com os resultados de referência (comprimido de solo + celulose), concordâncias de 2, 52, 44 e 35% foram obtidas (para F, Cl, Br e I, respectivamente) quando a amostra foi decomposta na forma de comprimido, mas na ausência de celulose (conforme mostrado na Figura 10). Para a decomposição da amostra na forma de pó (interior do invólucro), concordâncias de 45, 82, 100 e 94% foram obtidas para F, Cl, Br e I, respectivamente, com relação aos resultados de referência (comprimido de solo + celulose). Apesar das concordâncias relativamente baixas e dos elevados RSDs obtidos para F e Cl (cerca de 18 e 13%, respectivamente), não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) para Br e I após a decomposição do solo “A1” na forma de invólucro em comparação com os resultados de referência (comprimido de solo + celulose). Além do mais, os RSDs obtidos foram inferiores para estes elementos (5 e 8% para Br e I, respectivamente). Estes resultados mostram que quando a amostra foi prensada, o uso da celulose foi necessário para a volatilização completa dos analitos (F, Cl, Br e I), enquanto que, com a decomposição do solo na forma de invólucro (não-prensado) somente a volatilização de Br e I foi quantitativa.

Por outro lado, uma possível explicação para os resultados inferiores obtidos para F e Cl é a possibilidade de dispersão da amostra durante a combustão quando submetida à decomposição na forma de invólucro (“não-prensado”). Após a queima do invólucro, pode ocorrer a projeção da amostra visto que esta fica exposta (“solta”) ao ambiente de turbulência da chama, não sendo totalmente decomposta. Uma vez que Br e I foram quantitativamente volatilizados durante a queima do solo na forma de invólucro, pode-se concluir que, possivelmente, estes analitos são mais facilmente liberados da matriz não sofrendo influência da projeção da amostra durante a etapa de combustão.

4.2.1.1.1.2 Avaliação do uso do óleo mineral como auxiliar de combustão

Com o propósito de investigar a possível projeção da amostra durante a combustão, o solo “A1” foi decomposto por MIC em uma mistura de amostra e óleo mineral. Este experimento foi feito a fim de formar uma mistura com maior viscosidade e, conseqüentemente, minimizar a projeção da amostra durante a etapa de combustão. Assim, para a formação dos invólucros, as amostras foram acondicionadas em filme fino de polietileno (procedimento descrito no item 3.4.1.1 -

Materiais e Métodos). Porém, logo após a adição do óleo mineral sobre a amostra, foi observado que o óleo fluía rapidamente ao longo do filme de polietileno, dificultando o fechamento do invólucro. Além do mais, a transparência do óleo mineral dificultou o fechamento dos invólucros com a garantia de que este permaneceu totalmente acondicionado no interior do invólucro. Assim, a confecção dos invólucros foi feita com uso de um polietileno mais espesso, para permitir o uso do óleo mineral. Para a formação destes invólucros, o filme de polietileno foi firmemente enrolado ao redor da superfície de um bastão de vidro, sendo rompido, na forma de um “copo”, com uso de uma resistência elétrica. Após a confecção do invólucro foi feita a pesagem da amostra e do óleo mineral diretamente no interior do invólucro formado. Na Figura 12 podem ser observadas as etapas envolvidas na formação dos invólucros, utilizando o polietileno mais espesso, para o posterior acondicionamento da amostra juntamente com o óleo mineral.

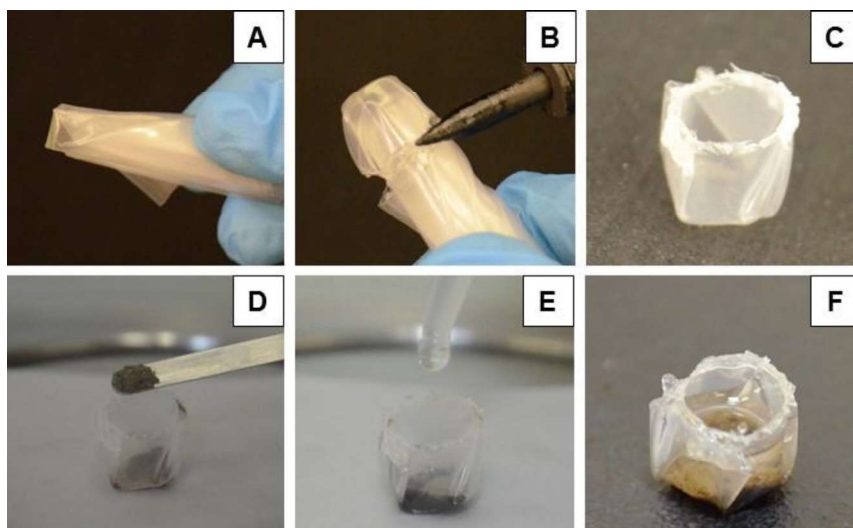


Figura 12. Etapas envolvidas na formação dos invólucros com filme de polietileno mais espesso, para acondicionamento dos solos juntamente com o óleo mineral: A) posicionamento do filme de polietileno ao redor do bastão de vidro; B) rompimento do filme com auxílio de uma resistência elétrica; C) invólucro de polietileno formado; D) pesagem do solo com auxílio de uma espátula; E) pesagem do óleo mineral sobre o solo com auxílio de uma seringa e F) invólucro formado (solo + óleo mineral).

Após a formação dos invólucros, os primeiros ensaios foram feitos para avaliar a massa máxima de óleo mineral possível de ser decomposta. Para tanto, foi feito o

preenchimento total do invólucro com óleo mineral e foi observado que massas de até 200 mg de óleo poderiam ser acondicionadas. Assim, massas de 50, 100, 150 e 200 mg de óleo mineral foram submetidas à decomposição por MIC. Para tanto, os invólucros foram posicionados na base do suporte de quartzo sobre o papel de filtro umedecido com a solução iniciadora de combustão, sendo utilizada pressão inicial de oxigênio de 20 bar. Como solução absorvedora foram utilizados 6 mL de água. Ao final do programa de aquecimento, foi possível observar que, utilizando massas de 150 e 200 mg de óleo mineral, a decomposição do óleo não foi completa e os digeridos obtidos apresentaram resíduos, como pode ser observado na Figura 13.



Figura 13. Aspecto da solução após a decomposição de 200 mg de óleo mineral por MIC.

Cabe destacar ainda que a pressão máxima atingida durante a combustão de 150 e 200 mg de óleo mineral foi de, aproximadamente, 45 e 50 bar, respectivamente, sendo estas pressões consideradas elevadas, visto que massas de óleo relativamente baixas foram decompostas. Por outro lado, até 100 mg de óleo mineral foram eficientemente decompostos (digeridos apresentaram aspecto límpido) e a pressão máxima atingida durante a combustão foi de 38 bar, sendo esta considerada segura para testes posteriores. Assim, após a otimização da massa de óleo mineral, 100 mg de solo foram diretamente pesados no interior dos invólucros e 100 mg de óleo mineral foram adicionados sobre a amostra. Após a pesagem, os invólucros foram submetidos à decomposição por MIC utilizando 20 bar de pressão inicial de oxigênio e 6 mL de NH_4OH 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora (condições otimizadas com o uso da celulose).

De acordo com os resultados obtidos após a decomposição do solo na forma de invólucro, juntamente com o óleo mineral, resultado superior foi obtido para F, mas

este ainda não foi quantitativo em comparação com o resultado de referência (comprimido do solo com celulose). Concordâncias de 45 e 69% foram obtidas para F na decomposição da amostra na forma de invólucro na ausência e presença do óleo mineral (100 mg de solo + 100 mg de óleo), respectivamente. Adicionalmente, pode ser observado um pequeno aumento na média da concentração de Cl e um menor RSD entre as replicatas quando a amostra foi decomposta juntamente com o óleo. Este fato possivelmente se deve a uma melhora na minimização da projeção da amostra na chama ou ao aumento do calor fornecido para a amostra durante a combustão. Além disso, conforme já esperado, não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) para os resultados obtidos para Br e I após MIC na presença ou ausência do óleo mineral.

Uma vez que resultados quantitativos não foram obtidos para F e Cl com o uso de 100 mg de amostra juntamente com 100 mg do óleo mineral, estudos adicionais foram feitos a fim de avaliar a decomposição do solo "A1" na forma de invólucro, com uso do óleo mineral, na mesma proporção (massa de amostra + massa de auxiliar de combustão) em que a amostra foi decomposta na forma de comprimido com uso da celulose. Cabe destacar que, para manter a proporção de solo e óleo mineral equivalente à proporção de solo e celulose otimizada anteriormente (100 mg de solo + 400 mg de celulose), a massa de solo utilizada teve que ser reduzida a 25 mg em função da massa máxima de óleo mineral possível de ser decomposta (100 mg). Assim, após a pesagem do solo e do óleo nos invólucros, estes foram submetidos à decomposição por MIC utilizando 20 bar de pressão inicial de oxigênio e 6 mL de NH_4OH 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora.

Na comparação dos resultados obtidos com uso da celulose (100 mg de solo + 400 mg de celulose) ou do óleo mineral (25 mg de solo + 100 mg de óleo), na mesma proporção, a concentração obtida para F na presença do óleo continuou muito inferior àquela obtida com o uso da celulose. Além do mais, resultados estatisticamente iguais (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) mas muito inferiores ao valor de referência, foram obtidos para F quando a amostra foi decomposta na presença do óleo mineral nas diferentes proporções (100 mg de solo + 100 mg de óleo e 25 mg de solo + 100 mg de óleo). Este fato mostra que o aumento da massa de óleo mineral não promoveu um aumento na volatilização do F do solo "A1". Por outro lado, foi observado um aumento na concentração de Cl na decomposição da amostra com uso do óleo mineral (25 mg de solo + 100 mg de óleo) e concordância de 99% foi obtida

em comparação com o resultado obtido com o uso da celulose (100 mg de solo + 400 mg de celulose), porém, maior RSD (aproximadamente, 12%) foi observado quando o óleo foi utilizado. Da mesma forma que para os experimentos anteriores, o uso de maior massa de óleo mineral promoveu a completa volatilização de Br e I, e os resultados não apresentaram diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) quando comparados com os ensaios feitos com uso da celulose.

Na Figura 14 são mostrados os resultados obtidos para a concentração dos halogênios após a decomposição por MIC do solo "A1" na forma de invólucro na ausência ou com uso do óleo mineral (em diferentes proporções), bem como na forma de comprimido na ausência e com a adição de celulose na condição otimizada.

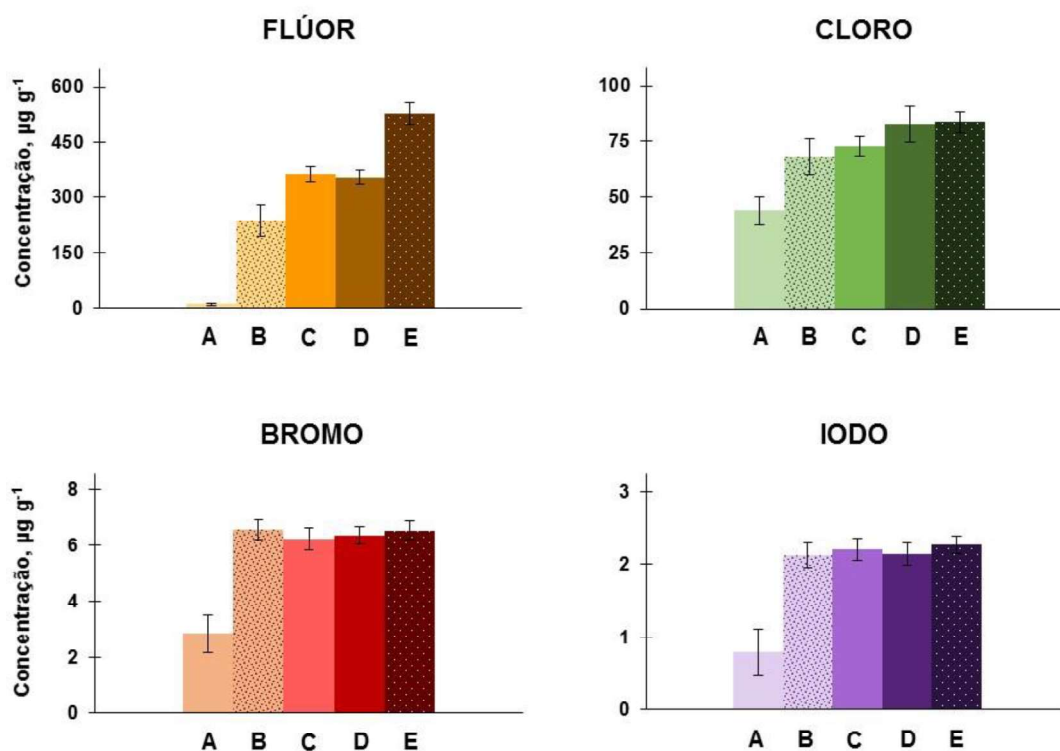


Figura 14. Resultados obtidos para a concentração de halogênios após decomposição por MIC do solo "A1" na forma de: A) Comprimido (ausência de celulose); B) invólucro (ausência do óleo mineral); C) invólucro na presença do óleo mineral (100 mg de solo + 100 mg de óleo); D) invólucro na presença do óleo mineral (25 mg de solo + 100 mg de óleo) e E) comprimido na presença de celulose (100 mg de solo + 400 mg de celulose). Média \pm desvio padrão ($n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

De uma forma geral, ao término destes ensaios, pode ser concluído que existe uma maior dificuldade para a volatilização de F e Cl do solo contendo elevado teor inorgânico. Com relação ao F, maior concentração foi obtida com o uso da celulose microcristalina como auxiliar da combustão. O uso de óleo mineral (nas diferentes proporções avaliadas, incluindo a mesma proporção utilizada com a celulose) não promoveu a completa volatilização deste analito. Para Cl, a volatilização quantitativa do analito foi obtida com uso de 25 mg de solo + 100 mg de óleo mineral, mesma proporção em que foi feito o experimento com celulose (100 mg de solo + 400 mg de celulose). Por outro lado, Br e I foram facilmente volatilizados da amostra pelo método de MIC, na ausência de um auxiliar de combustão, mesmo no caso da amostra contendo elevado teor de matéria inorgânica. Para estes analitos, concentrações inferiores somente foram observadas quando a amostra foi decomposta na forma de comprimido, sendo este fato atribuído a maior compactação obtida durante a confecção do mesmo. Quando a amostra foi submetida à combustão na forma de invólucro (na ausência ou presença do óleo mineral e em diferentes proporções), a volatilização destes elementos foi quantitativa. Assim, pode-se concluir que com a aplicação do método de MIC para a decomposição do solo "A1" na forma de invólucro, pode-se obter a completa volatilização de Br e I sem a necessidade do uso de auxiliares de combustão (como por exemplo, a celulose microcristalina e o óleo mineral). Por outro lado, pode ser observada a necessidade do uso de um auxiliar de combustão para a completa volatilização de F e Cl. Além do mais, para F, somente com o uso da celulose microcristalina foram obtidos resultados quantitativos para este analito.

4.2.1.1.1.3 Investigação da temperatura máxima e do tempo de combustão

Com o objetivo de investigar a diferença na volatilização do F quando o óleo mineral e celulose microcristalina foram utilizados na mesma proporção (25 mg de solo + 100 mg de óleo e 100 mg de solo + 400 mg de celulose), foi feita a determinação da temperatura máxima atingida na combustão da celulose e do óleo mineral com o uso do pirômetro infravermelho. Para os experimentos, celulose microcristalina foi decomposta na forma de comprimido (100 a 500 mg), enquanto que 100 mg do óleo mineral foram submetidos à combustão na forma de invólucro. Cabe destacar que as massas máximas utilizadas foram escolhidas em função da pressão atingida durante

a decomposição. Visto que 500 mg de celulose e 100 mg de óleo mineral atingem pressões máximas de 35 e 38 bar, respectivamente, estas massas foram consideradas seguras para os ensaios subsequentes. Assim, as amostras foram posicionadas sobre o suporte de quartzo e este foi inserido no interior do frasco de combustão, contendo 6 mL de água como solução absorvedora. O frasco foi fixado no rotor e pressurizado com oxigênio (20 bar). A visualização da chama e posterior determinação da temperatura máxima e do tempo de combustão foi feita através da abertura da capa de proteção de um dos frascos, conforme mostrado na Figura 6 (*Materiais e Métodos*). A potência máxima do forno de micro-ondas (1400 W) foi aplicada e imediatamente interrompida após a ignição da amostra. Na Figura 15 podem ser observados os resultados obtidos na determinação da temperatura máxima atingida durante a combustão da celulose, bem como o tempo de combustão necessário para a queima completa de diferentes massas de celulose.

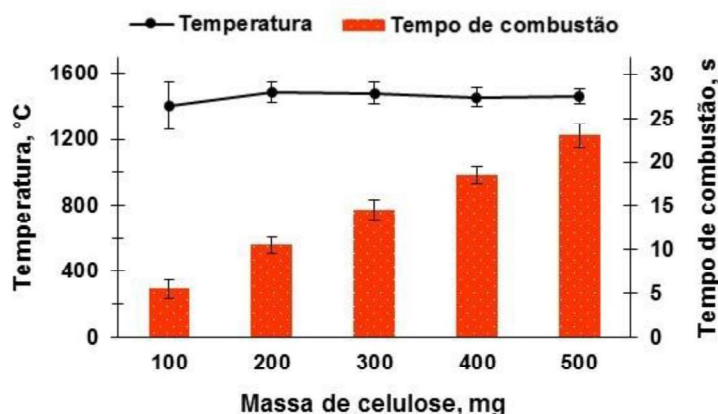


Figura 15. Temperatura máxima e tempo de combustão obtidos na decomposição de diferentes massas de celulose microcristalina pelo método de MIC (média \pm desvio padrão, $n = 2$).

A temperatura máxima atingida durante a queima da celulose foi equivalente para todas as massas de celulose avaliadas (em torno de 1500 °C). Cabe destacar que o maior RSD observado para a massa de 100 mg de celulose se deve a dificuldade associada a determinação da temperatura pelo tempo de queima da amostra ter sido relativamente baixo (aproximadamente 5 s). Este fato dificultou o posicionamento correto do pirômetro infravermelho para a determinação da temperatura da chama, após a ignição da amostra. Com relação ao tempo de

combustão, conforme esperado, quanto maior a massa utilizada maior foi o tempo necessário para a decomposição completa da celulose. Esses resultados mostram que, possivelmente, o aumento da volatilização do F do solo “A1” obtido com o aumento da massa de celulose, não é consequência da temperatura atingida durante a combustão das diferentes massas empregadas, e sim do tempo em que a celulose permanece em combustão. Quanto maior o tempo de combustão, maior é a eficiência da transferência de calor da queima da celulose para amostra, favorecendo assim, a volatilização do analito da matriz.

Após estes estudos feitos com a celulose, os mesmos parâmetros foram avaliados para a decomposição de 100 mg do óleo mineral. Entretanto, da mesma forma que observado na combustão de 100 mg de celulose, o tempo extremamente curto de combustão do óleo (aproximadamente 2 s) impossibilitou a determinação da temperatura da chama. Apesar disso, esse fato pode ser a explicação para a menor volatilização do F do solo “A1” com uso do óleo mineral em relação ao uso da celulose. Possivelmente, o menor tempo de combustão obtido na decomposição de 100 mg do óleo mineral em relação à combustão de 100 mg de celulose (2 e 5 s, respectivamente) reduz o tempo disponível para a transferência de calor para a amostra, reduzindo a volatilização do analito. Cabe destacar que massas superiores de óleo, que aumentariam o tempo de combustão da amostra e, possivelmente, possibilitariam a determinação da temperatura de combustão, não foram utilizadas por motivos de segurança.

4.2.1.1.1.4 Determinação do calor liberado na combustão da celulose e do óleo mineral

Devido a impossibilidade da determinação da temperatura da chama durante a combustão do óleo mineral pela elevada velocidade da queima, foi feita a avaliação do calor liberado na combustão da celulose e do óleo mineral utilizando uma bomba calorimétrica. A bomba calorimétrica é bastante utilizada para a obtenção de dados termoquímicos em diversas aplicações.⁹⁷⁻¹⁰⁰

⁹⁷ Carmarillo, A. E. et al., *The Journal of Chemical Thermodynamics* 42 (2010) 425-428.

⁹⁸ Bech, N. et al., *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 534-537.

⁹⁹ Shen, J. et al., *Energy Procedia* 17, Part A (2012) 208-213.

¹⁰⁰ Suslova, E. V. et al., *Carbon* 102 (2016) 506-512.

Inicialmente, foi feita a determinação da capacidade calorífica da bomba calorimétrica utilizada, através da combustão de ácido benzóico, o qual apresenta calor de combustão conhecido.¹⁰¹ Para tanto, aproximadamente, 500 mg de ácido benzóico foram decompostos com pressão inicial de oxigênio de 20 bar. Após a obtenção da capacidade calorífica do calorímetro, foi feita a determinação do calor de combustão da celulose microcristalina, utilizando o mesmo procedimento aplicado para a combustão do ácido benzóico. Da mesma forma, aproximadamente, 500 mg de celulose foram prensados na forma de comprimido e decompostos com pressão inicial de oxigênio de 20 bar, sendo observada a temperatura durante a etapa de combustão. Posteriormente, para a determinação do calor de combustão do óleo mineral, devido a este ser líquido e apresentar baixa viscosidade, o óleo mineral foi pesado sobre um pedaço de filtro de quartzo. Após a pesagem de, aproximadamente, 100 mg de óleo mineral, o filtro de quartzo contendo o óleo foi posicionado no sistema de modo a garantir o contato direto entre o fio metálico e o óleo mineral. Cabe destacar que massas superiores de óleo mineral não foram avaliadas por motivos de segurança, visto a rápida elevação da pressão observada após a decomposição do óleo mineral por MIC. Na Figura 16 pode ser observado o filtro de quartzo, contendo o óleo mineral, posicionado na parte superior da bomba calorimétrica utilizada.

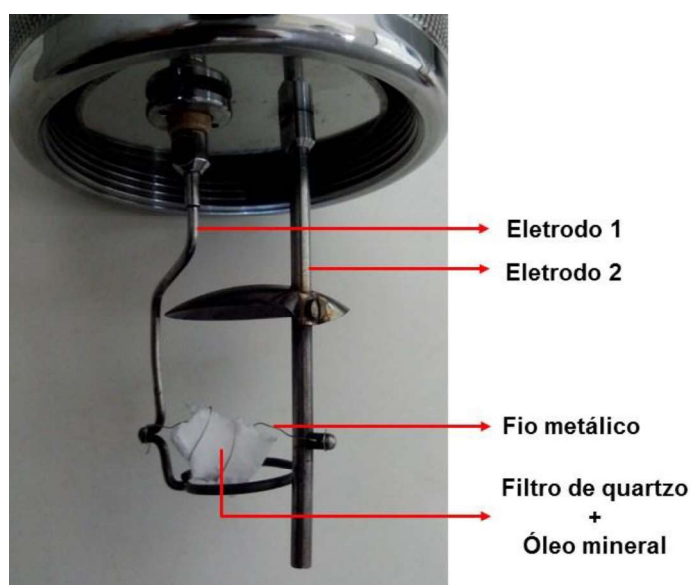


Figura 16. Filtro de quartzo, contendo o óleo mineral, posicionado na parte superior da bomba calorimétrica utilizada.

¹⁰¹ Atkins, P. W. *et al.*, Físico Química - Volume 1, nona ed., NTC, São Paulo, 2012.

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que o calor liberado na combustão do óleo mineral ($305 \pm 40 \text{ kJ g}^{-1}$) foi, aproximadamente, 3 vezes superior ao calor liberado na combustão da celulose ($103 \pm 10 \text{ kJ g}^{-1}$). Com estes resultados é possível supor que temperaturas mais elevadas são atingidas na combustão do óleo mineral em comparação à combustão da celulose. Apesar de o calor liberado durante a combustão do óleo mineral ser superior ao liberado pela celulose, a velocidade de queima do óleo é superior à da celulose. Logo, a transferência do calor do óleo para a amostra é incompleta e a volatilização do F do solo é comprometida, levando a obtenção de menores concentrações do analito após a decomposição do solo.

4.2.1.1.2 Determinação do pH da solução absorvedora após MIC

Conforme descrito na literatura, soluções neutras ou alcalinas são normalmente requeridas para melhor absorção dos halogênios, a fim de evitar a perda dos analitos nas formas voláteis.¹⁰² Uma vez que com o uso de determinadas soluções não foram obtidos resultados quantitativos na absorção dos analitos do solo "A1" após MIC, foi feito um estudo para avaliação do pH obtido após a etapa de combustão. Para tanto, 400 mg de celulose (massa de celulose previamente otimizada para este solo) foram decompostos utilizando 6 mL de água ou NH_4OH nas concentrações de 10, 25, 50 e 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora. Após a etapa de combustão e o tempo de refluxo (5 min a 1400 W) as soluções foram recolhidas (sem a etapa de aferição) e a determinação do pH foi feita por potenciometria. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 17.

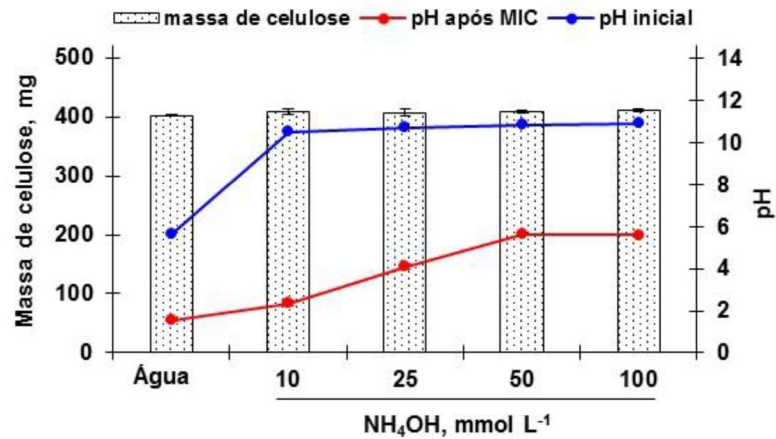


Figura 17. Avaliação do pH das soluções absorvedoras utilizadas no método de MIC. Os experimentos foram feitos utilizando 400 mg de celulose e 6 mL de água ou NH₄OH (10, 25, 50 e 100 mmol L⁻¹) como solução absorvedora (média ± desvio padrão, n = 2).

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que valores de pH mais ácido foi obtido quando água ou NH₄OH 10 mmol L⁻¹ foram utilizados como solução absorvedora. Adicionalmente, conforme esperado, um aumento no pH foi observado quando soluções mais concentradas de NH₄OH foram utilizadas. Possivelmente, as perdas observadas para F, Br e I após a decomposição do solo “A1” utilizando água ou soluções menos concentradas de NH₄OH estão relacionadas com o pH final obtido da solução absorvedora. Neste sentido, maiores perdas foram observadas para estes analitos quando água (pH final de 1,6) foi utilizada como solução absorvedora. Com os resultados mostrados nas Figuras 11 e 17 foi possível observar também que a absorção de Br e I foi mais influenciada pelo pH da solução do que F e Cl. Maiores concentrações foram obtidas para Br e I quando soluções de NH₄OH superiores às concentrações de 50 e 25 mmol L⁻¹, respectivamente, foram utilizadas para a absorção destes analitos.

4.2.1.2 Solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%)

Após a avaliação dos solos contendo teor de matéria orgânica inferior a 10%, o método de MIC foi aplicado para amostras contendo teor intermediário de matéria orgânica (“grupo B”, solos com, aproximadamente, 50% de matéria orgânica). Os estudos iniciais foram feitos utilizando 100 mg do solo “B3” na ausência e na presença

da celulose microcristalina (100 a 500 mg) e 6 mL de NH_4OH 50 mmol L^{-1} como solução absorvedora. Após a decomposição das amostras, a determinação de F, Cl, Br e I foi feita por IC e ICP-MS e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 18.

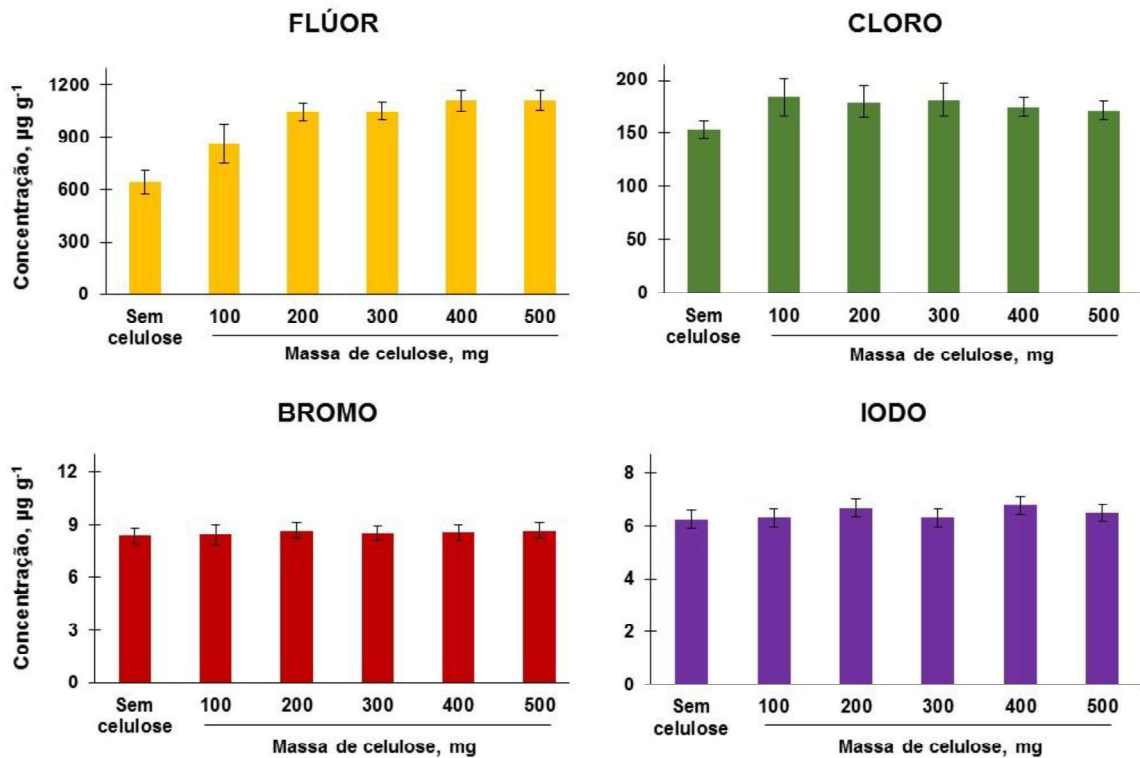


Figura 18. Influência do uso da celulose (100 a 500 mg) na combustão do solo “B3” (100 mg) para a posterior determinação dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 6 mL de NH_4OH 50 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para Br e I na ausência de celulose ou quando massas de 100 a 500 mg de celulose foram utilizadas. Porém, para F e Cl, a ausência de celulose não foi adequada para a total volatilização dos analitos e concentrações inferiores foram obtidas para estes elementos em comparação com os resultados obtidos com o uso da celulose. Cabe ressaltar que estes resultados foram similares aos resultados observados para o solo “A1” uma vez que o uso da celulose também foi necessário para aumentar a volatilização dos halogênios da amostra. Nos experimentos feitos com uso da celulose microcristalina foi possível observar uma maior volatilização para F e Cl com o aumento da massa de celulose. Com o uso de

200 a 500 mg de celulose, não foram observadas diferenças significativas para F e Cl (ANOVA, nível de confiança de 95%), porém, maiores RSD foram obtidos para Cl quando até 300 mg de celulose foram utilizados. Assim, o uso de 400 mg de celulose foi escolhido como a melhor condição a ser utilizada para os experimentos subsequentes. O aspecto do resíduo obtido após a decomposição do solo “B3” por MIC com 400 mg de celulose pode ser observado na Figura 19. Conforme esperado, a quantidade de resíduo inorgânico observada após a decomposição do solo “B3” foi menor, devido a maior quantidade de matéria orgânica deste solo (cerca de 50%), quando comparado à decomposição do solo “A1” (teor de matéria orgânica inferior a 10%).



Figura 19. Aspecto do comprimido da amostra obtido após a decomposição por MIC de 100 mg do solo “B3” com 100 mg de celulose microcristalina (sem etapa de refluxo).

Posteriormente, estudos adicionais foram feitos para investigar o uso da solução absorvedora mais adequada para a absorção dos halogênios. Para tanto, o solo “B3” foi decomposto com uso de 400 mg de celulose e água ou NH_4OH , em concentrações variadas, foram utilizadas como solução absorvedora. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 20.

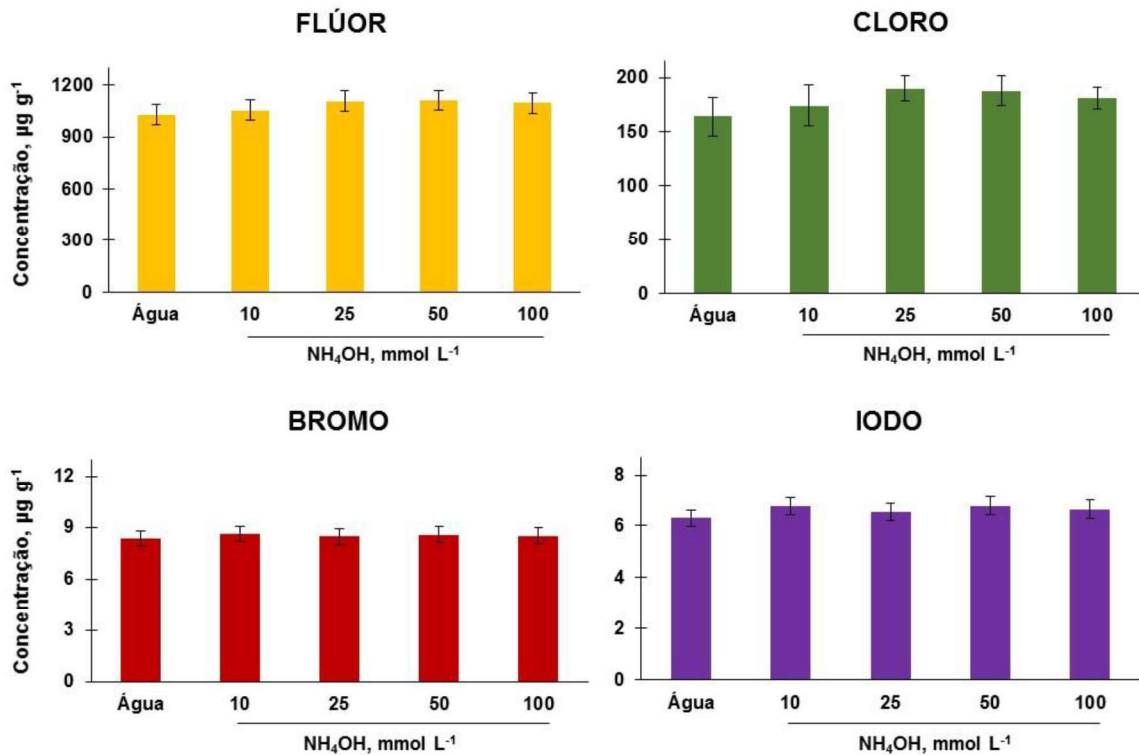


Figura 20. Influência da solução absorvedora na retenção dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 100 mg do solo “B3” + 400 mg de celulose e 6 mL de água ou NH₄OH (10, 25, 50 e 100 mmol L⁻¹) como solução absorvedora (média ± desvio padrão, n = 3). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Foi observado que até mesmo água pode ser utilizada como solução absorvedora para a retenção de F, Cl, Br e I do solo “B3”. Porém, um RSD relativamente elevado, aproximadamente 12%, foi observado para Cl utilizando água ou NH₄OH 10 mmol L⁻¹ como solução absorvedora. Utilizando maiores concentrações de NH₄OH (25 a 100 mmol L⁻¹) não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) para as concentrações dos quatro halogênios avaliados. Assim, após a otimização dos parâmetros do método de MIC para o solo “B3”, foi possível concluir que o uso de 400 mg de celulose e NH₄OH 25 mmol L⁻¹ como solução absorvedora, foi adequado para a absorção quantitativa dos halogênios de solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%). Essas condições foram utilizadas para a decomposição dos outros solos do “grupo B” (“B1” e “B2”) e os resultados obtidos após a determinação dos halogênios estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a concentração de halogênios nos solos do “grupo B” após MIC (com e sem celulose). A decomposição dos solos por MIC foi feita utilizando 100 mg de amostra e 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$).

Elemento	MIC solo “B1”		MIC solo “B2”		MIC solo “B3”	
	Sem celulose	400 mg celulose	Sem celulose	400 mg celulose	Sem celulose	400 mg celulose
F ^a	84,5 \pm 4,3	147 \pm 9	21,1 \pm 1,2	83,4 \pm 8,0	625 \pm 36	1107 \pm 58
Cl ^a	196 \pm 10	230 \pm 12	211 \pm 11	249 \pm 13	164 \pm 9	190 \pm 12
Br ^b	5,99 \pm 0,30	5,92 \pm 0,30	50,1 \pm 2,6	51,7 \pm 2,5	8,92 \pm 0,45	8,45 \pm 0,47
I ^b	1,95 \pm 0,10	2,06 \pm 0,11	14,4 \pm 0,8	15,3 \pm 0,9	6,41 \pm 0,33	6,55 \pm 0,34

^a Determinação por IC; ^b Determinação por ICP-MS.

É possível observar na Tabela 6 que resultados similares foram obtidos para os demais solos avaliados. Por exemplo, foi observada a necessidade do uso da celulose microcristalina como auxiliar da combustão para a maior volatilização de F e Cl das amostras, da mesma forma que o observado para o solo “B3”. Por outro lado, não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) nos resultados obtidos para Br e I para os três solos avaliados após a decomposição por MIC na presença ou ausência da celulose microcristalina.

4.2.1.2.1 Volatilização dos halogênios alterando a forma do solo “B3” ser submetido à combustão

Da mesma forma que para o solo “A1”, foi feita a investigação das diferentes formas do solo “B3” ser submetido à combustão para a avaliação da volatilização dos halogênios. Para tanto, o solo “B3” foi decomposto por MIC, acondicionado em invólucros na ausência ou na presença do óleo mineral (25 mg de solo + 100 mg de óleo) utilizando 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora (solução previamente otimizada para a decomposição com uso de celulose). Os resultados obtidos para a concentração dos halogênios após estes experimentos, bem como após a decomposição das amostras na forma de comprimido na ausência e na presença de celulose (100 mg de solo + 400 mg de celulose) estão mostrados na Figura 21.

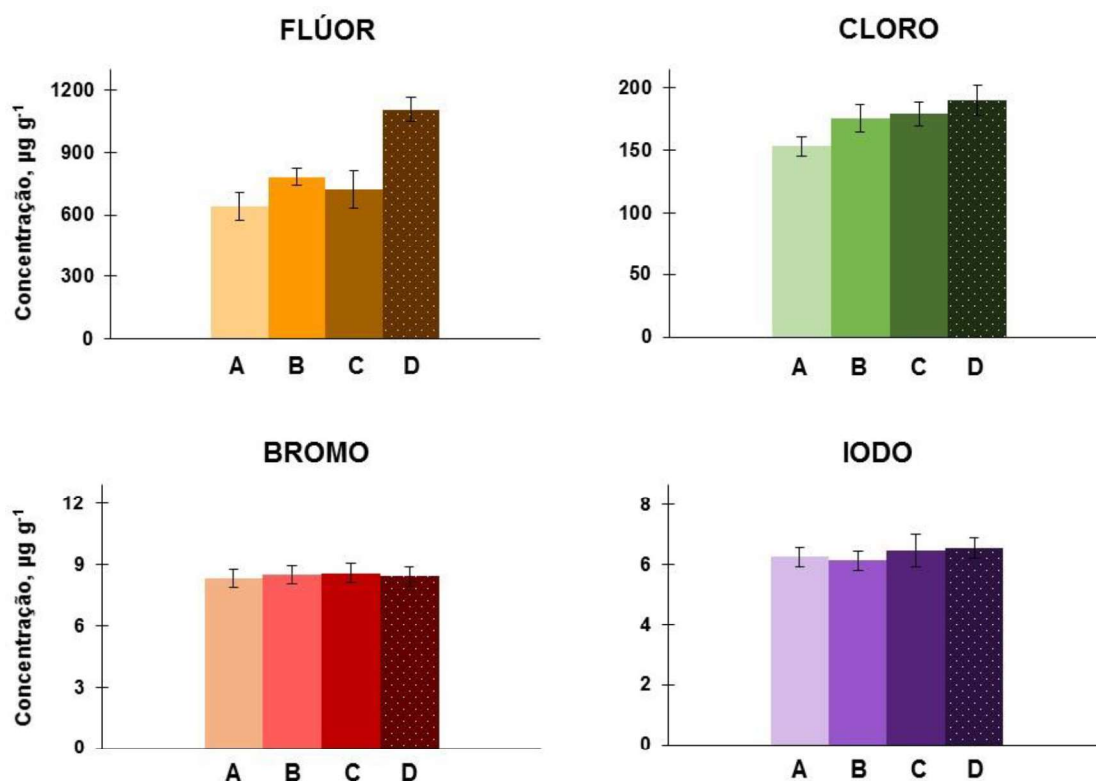


Figura 21. Resultados obtidos para a concentração de halogênios após decomposição por MIC do solo “A1” na forma de: A) Comprimido (ausência de celulose); B) invólucro (ausência do óleo mineral); C) invólucro na presença do óleo mineral (25 mg de solo + 100 mg de óleo) e D) comprimido na presença de celulose (100 mg de solo + 400 mg de celulose). Média \pm desvio padrão ($n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Assim como para o solo “A1” (solo contendo menor teor de matéria orgânica), a influência da prensagem da amostra sobre a volatilização dos halogênios também foi observada para o solo “B3”, visto que concentrações superiores foram obtidas para F e Cl quando o solo foi decomposto na forma de invólucro (“não-prensado”). Diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) foram observadas para estes analitos na comparação dos resultados obtidos após a decomposição na forma de comprimido e na forma de invólucro. Porém, ao contrário do que foi observado para o solo “A1”, a prensagem para a formação do comprimido não influenciou na liberação de Br e I da matriz, visto que não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) na comparação dos resultados obtidos após a decomposição do solo nas diferentes formas avaliadas.

Adicionalmente, também foi observado que o Cl foi totalmente liberado do solo “B3”, em comparação com o resultado usado como referência (uso da celulose), sem o uso de um auxiliar de combustão, o que não ocorreu para o solo “A1”. Semelhante ao observado para o solo “A1”, contendo elevado teor de matéria orgânica, para o solo “B3”, não foi observado um aumento na concentração de F após a decomposição da amostra na forma de invólucro (na ausência ou com uso do óleo mineral) e recuperações quantitativas de F somente foram obtidas com uso da celulose microcristalina. Assim, após os estudos feitos para o solo “B3”, foi possível concluir que este solo pode ser decomposto na forma de invólucro e na ausência de auxiliares de combustão, para a volatilização quantitativa de Cl, Br e I do solo. Porém, o uso da celulose microcristalina é necessário para a volatilização quantitativa do F de solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%).

Assim, pode ser concluído que, de uma forma geral, a volatilização dos analitos, principalmente F, é dificultada para solos que contenham maior quantidade de matéria inorgânica. Possivelmente, na combustão de uma amostra contendo maior teor inorgânico, ocorre o resfriamento da chama durante a combustão devido à transferência de calor para a fração inorgânica (não combustível), dificultando a volatilização do analito que pode estar associado à fração inorgânica. A fim de comprovar esta teoria, celulose microcristalina foi misturada com sílica de alta pureza (300 mg de celulose + 300 mg de sílica) previamente a confecção dos comprimidos. Após, as amostras foram submetidas à decomposição por MIC para a determinação da temperatura máxima atingida pela chama. Pode ser observado que a temperatura máxima atingida para a celulose neste experimento foi de 1150 ± 70 °C e o tempo de combustão foi de, aproximadamente, 35 s. Assim, pode-se concluir que o aumento da fração inorgânica causou o resfriamento da chama durante a combustão da celulose, visto que temperatura de 1480 ± 62 °C foi obtida na combustão de 300 mg de celulose na ausência de sílica. Além do mais, pode ser percebido que o tempo de combustão aumentou cerca de 3 vezes quando a sílica foi adicionada a celulose, o que, possivelmente, ocorreu devido à perda de calor do sistema para a sílica.

4.2.1.3 Solos contendo elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%)

Para a otimização dos parâmetros do método de MIC para os solos contendo elevado teor orgânico, os experimentos iniciais foram feitos com uso de 100 mg do

solo "C2" (teor orgânico de 95,3%) na ausência e na presença de 400 mg de celulose microcristalina (massa de celulose otimizada para os solos dos "grupos A e B"), e 6 mL de solução absorvedora de NH_4OH 50 mmol L^{-1} . É importante mencionar que, após a decomposição do solo "C2" por MIC, não foi observada a presença de F nas amostras, visto que os resultados obtidos foram inferiores ao LOQ obtido por IC ($5 \mu\text{g g}^{-1}$). Sendo assim, foi feito um ensaio de recuperação, a fim de otimizar o método de MIC para os quatro halogênios avaliados neste trabalho. Para tanto, a concentração de F adicionada sobre o comprimido das amostras foi similar a concentração de F observada no solo "B3" (utilizado para a otimização do método de MIC para os solos do "grupo B"). Assim, a concentração final de F na amostra foi de $1000 \mu\text{g g}^{-1}$. Os resultados obtidos para a determinação dos halogênios (F, Cl, Br e I) na avaliação do uso da celulose como auxiliar da combustão para o solo "C2" estão mostrados na Figura 22.

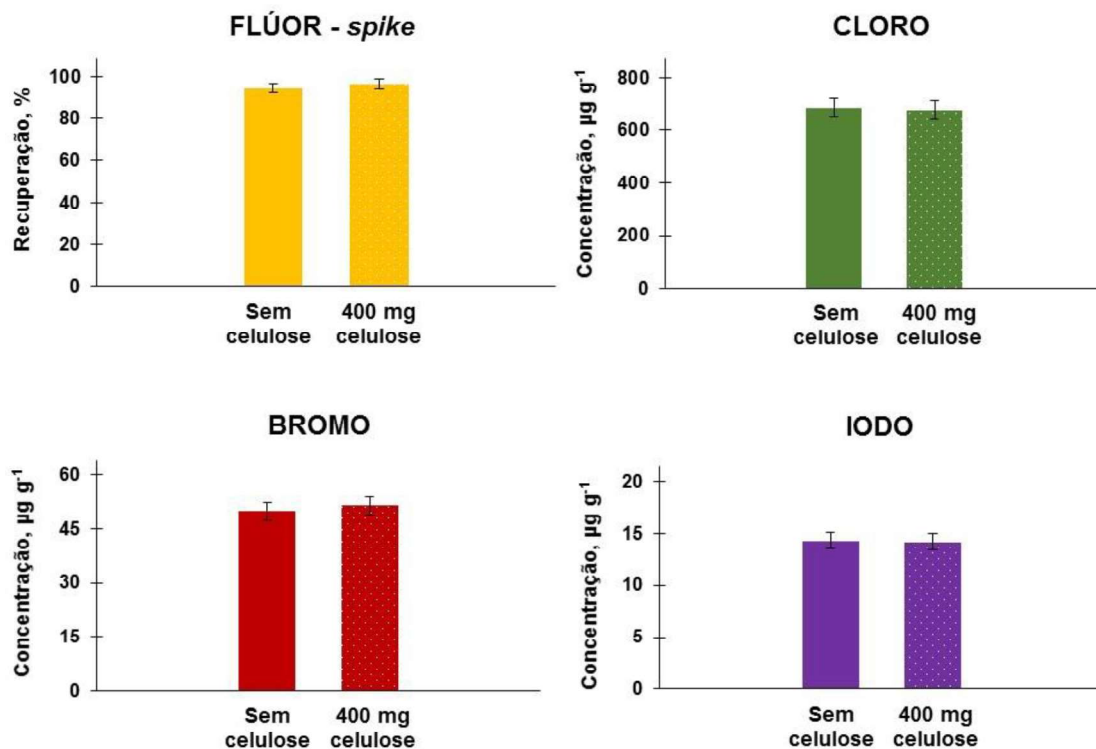


Figura 22. Influência do uso da celulose microcristalina (400 mg) na combustão do solo "C2" (100 mg) para a posterior determinação dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 6 mL de NH_4OH 50 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Pode ser observado que não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) para os resultados obtidos na presença ou ausência do uso da celulose microcristalina para os quatro halogênios avaliados. Para a recuperação de F, pode ser observado que, com ou sem o uso da celulose, recuperações quantitativas (superiores a 94%) foram obtidas após a decomposição da amostra por MIC. Por se tratar de um solo mais orgânico, a quantidade de resíduo remanescente no suporte de combustão foi muito inferior quando comparado aos outros solos, como pode ser observado na Figura 23.



Figura 23. Aspecto da base do suporte obtido após a decomposição por MIC de 100 mg do solo “C2” com 400 mg de celulose microcristalina (sem etapa de refluxo).

Com relação a solução absorvedora, na Figura 24 estão mostrados os resultados obtidos na avaliação da solução mais adequada para a retenção dos halogênios do solo “C2”.

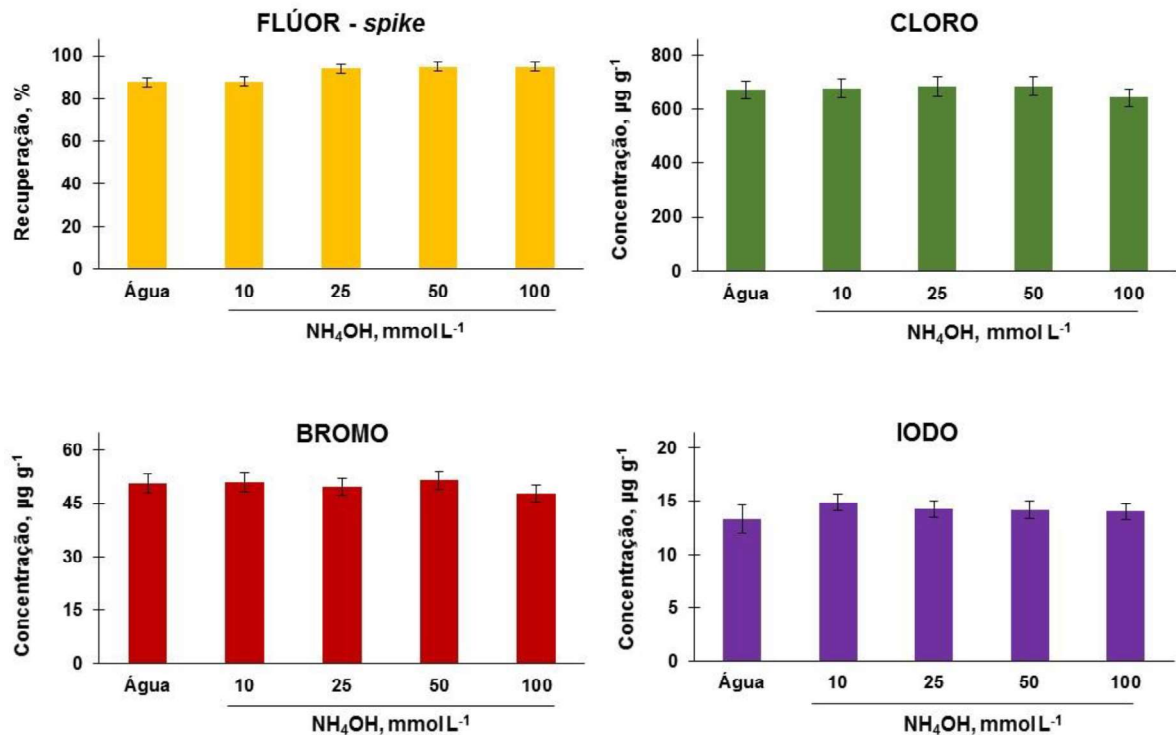


Figura 24. Influência da solução absorvedora na retenção dos halogênios. Os experimentos foram feitos utilizando 100 mg do solo “C2” (sem o uso de celulose) e 6 mL de água ou NH₄OH (10, 25, 50 e 100 mmol L⁻¹) como solução absorvedora (média ± desvio padrão, n = 3). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Este estudo mostrou que até mesmo água pode ser utilizada como solução absorvedora para a retenção de Cl, Br e I dos solos contendo elevado teor de matéria orgânica. Não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para Cl, Br e I quando água e soluções de NH₄OH em diferentes concentrações foram utilizadas. Porém, apesar de F ter sido adicionado na amostra (ensaio de recuperação), recuperações inferiores a 89% foram obtidas quando água ou NH₄OH 10 mmol L⁻¹ foram utilizadas. Assim, o uso da solução de NH₄OH na concentração de 25 mmol L⁻¹ foi considerado como mais adequado para a absorção de F, Cl, Br e I em solos contendo elevado teor orgânico, visto que utilizando esta solução, a absorção de Cl, Br e I foi adequada e uma recuperação de 94% foi obtida para F. Após a otimização dos parâmetros do método de MIC para o solo “C2”, foi feita a decomposição das outras amostras do “grupo C” utilizando 100 mg de amostra (na presença e ausência de celulose) e 6 mL de NH₄OH 25 mmol L⁻¹ como

solução absorvedora. Os resultados obtidos após a decomposição dos solos do “grupo C” por MIC estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a concentração de halogênios nos solos do “grupo C” após MIC (com e sem celulose). A decomposição dos solos por MIC foi feita utilizando 100 mg de amostra e 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$).

Elemento	Solo “C1”		Solo “C2”		Solo “C3”	
	Sem celulose	400 mg celulose	Sem celulose	400 mg celulose	Sem celulose	400 mg celulose
F ^a	< 5*	< 5*	< 5*	< 5*	< 5*	< 5*
Cl ^a	676 \pm 34	706 \pm 36	684 \pm 36	676 \pm 34	458 \pm 23	464 \pm 24
Br ^b	50,1 \pm 2,5	50,7 \pm 2,6	49,8 \pm 2,4	51,4 \pm 2,7	50,3 \pm 2,5	51,4 \pm 2,6
I ^b	14,0 \pm 0,7	15,1 \pm 0,8	14,3 \pm 0,8	14,2 \pm 0,9	14,4 \pm 0,8	14,7 \pm 1,0

^a Determinação por IC; ^b Determinação por ICP-MS; *Limite de quantificação obtido por IC.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 7, foi possível observar que para os outros solos do “grupo C” avaliados, resultados semelhantes foram obtidos aos observados para o solo “C2”. Neste sentido, o uso da celulose microcristalina não foi necessário para a volatilização de Cl, Br e I das amostras. Adicionalmente, assim como no solo “C2”, foi observado que as amostras “C1” e “C3” apresentaram concentração de F abaixo do LOQ obtido por IC.

4.2.1.4 Avaliação da exatidão do método de MIC

Tendo em vista a indisponibilidade de CRM de solo com concentração de halogênios certificada, a exatidão do método de MIC foi avaliada utilizando CRM de carvão (NIST 1632c – *coal bituminous*) contendo teor de cinzas de 7,16% e valores certificados para F, Cl e Br. A decomposição dos CRM pelo método de MIC foi feita utilizando as condições previamente otimizadas para os solos do grupo “C”, visto que o CRM de carvão (NIST 1632c – *coal bituminous*) apresenta teor de cinzas similar ao observado para os solos deste grupo (teor inorgânico de, aproximadamente, 5%). Inicialmente, a decomposição foi feita na ausência de celulose microcristalina e 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} foram utilizados como solução absorvedora. Adicionalmente,

a fim de avaliar a interferência da fração inorgânica na volatilização dos halogênios, sílica de alta pureza foi adicionada ao CRM na etapa de formação dos comprimidos. Assim, o CRM foi decomposto *i*) na presença de sílica e *ii*) na presença de sílica e de celulose microcristalina.

Para a decomposição na presença de sílica, aproximadamente, 50 mg do CRM foram misturados com 50 mg de sílica, previamente a etapa de prensagem da amostra. Para a avaliação do CRM na presença de sílica e celulose, 50 mg do CRM foram misturados à 50 mg de sílica e 400 mg de celulose microcristalina. O procedimento de MIC foi feito utilizando 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora e 5 min de refluxo. Após as decomposições do CRM, a determinação dos halogênios foi feita por IC e ICP-MS e os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a concentração de halogênios nos CRM de carvão (NIST 1632c) após MIC (média \pm desvio padrão, $n = 3$).

Elemento	Certificado	Encontrado		
		CRM	CRM + sílica	CRM + sílica + celulose
F ^a	72,7 \pm 6,8	69,1 \pm 9,3	34,8 \pm 16,0	79,0 \pm 6,2
Cl ^a	1139 \pm 41	1103 \pm 39	1004 \pm 59	1074 \pm 45
Br ^b	18,7 \pm 0,4	18,2 \pm 0,8	15,8 \pm 0,7	18,0 \pm 0,6

^a Determinação por IC; ^b Determinação por ICP-MS.

Nos experimentos feitos sem a adição de sílica, foi possível verificar que os resultados obtidos após a decomposição do CRM foram concordantes com os valores certificados e concordâncias de 105, 97 e 97% foram obtidas para F, Cl e Br, respectivamente. Estes resultados já eram esperados visto que o método de MIC é consolidado na literatura para a decomposição de amostras com alto teor orgânico. Por outro lado, quando a decomposição do NIST 1632c foi feita após a adição de sílica ao CRM, pode-se verificar que os valores obtidos para F, Cl e Br foram inferiores aos valores certificados. Este fato indica que a presença de material inorgânico prejudica a combustão e, conseqüentemente, a volatilização dos halogênios. Possivelmente, este fato deve-se ao resfriamento da chama durante a combustão da amostra pela presença de material inorgânico, como já mostrado no item 4.2.1.2.1 (*Apresentação e Discussão dos Resultados*). Por outro lado, quando a decomposição do CRM foi feita

na presença de sílica, porém, com uso da celulose, não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos e os valores certificados. Neste sentido, a adição da celulose compensou o resfriamento da chama causado pela presença da sílica.

Cabe destacar que devido à ausência de CRM com maior proporção de teor inorgânico informado, a exatidão do método de MIC para a determinação de halogênios nos solos contendo teor orgânico inferior a 10% ou de, aproximadamente, 50% (grupos “A” e “B”) foi avaliada no decorrer da otimização dos outros métodos de preparo de amostra investigados neste trabalho.

4.2.2 Decomposição por combustão em tubo de quartzo seguida por piroidrólise

Neste trabalho, o método de QTC-P foi aplicado para a decomposição de solos contendo teores variados de matéria orgânica para a posterior determinação dos halogênios por IC e ICP-MS. A decomposição de amostras pelo método de QTC-P é similar à decomposição com uso do sistema de piroidrólise. Porém, no método de QTC-P, ocorre a combustão da amostra na presença de oxigênio, previamente à etapa de aquecimento desta no interior de um forno, para a eliminação da matéria orgânica. A eliminação da matéria orgânica por combustão pode minimizar possíveis contaminações associadas ao uso desses aceleradores, visto que somente oxigênio é utilizado como oxidante, além de tornar o procedimento de decomposição menos moroso.

Os experimentos iniciais foram baseados no estudo feito por Hofmann e colaboradores para a determinação de halogênios em amostras de papelão hidráulico.¹⁵ Deste estudo¹⁵ foram utilizadas algumas das condições otimizadas, como a temperatura do forno e a vazão de água (ambos foram fixadas em 1000 °C e 1 mL min⁻¹, respectivamente). Entretanto, a vazão de oxigênio foi aumentada para 0,4 L min⁻¹ (ao invés da utilização de 0,2 L min⁻¹) com o objetivo de evitar uma possível formação fuligem durante a decomposição de massas elevadas de amostra.

¹⁵ Hofmann, N. R. *et al.*, *Analytical Letters* 49 (2016) 1903-1906.

Além do mais, foram otimizados alguns parâmetros, como a massa de celulose adicionada como auxiliar de combustão, o tempo em que a amostra permaneceu posicionada no interior do reator, temperatura de aquecimento, entre outros. Estes estudos foram iniciados com o solo “C2” devido a maior concentração de halogênios observada neste solo. Cabe destacar que os resultados obtidos após a decomposição das amostras por MIC foram utilizados como valores de referência para a otimização e avaliação da exatidão do método de decomposição por QTC-P.

4.2.2.1 Solos contendo elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%)

Inicialmente, o método de QTC-P foi aplicado para a decomposição do solo “C2” (teor orgânico maior do que 95%). Para os experimentos, foram pesados, aproximadamente, 25 mg do solo “C2” no interior da barqueta de quartzo, e posteriormente, a barqueta foi posicionada no interior do tubo de quartzo para o processo de combustão. Visto que após a decomposição do solo “C2” por MIC o resultado obtido para F foi abaixo do LOQ obtido por IC, foi feita a adição de uma solução padrão contendo F sobre a amostra (concentração final de 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$), previamente à etapa de combustão. Como solução absorvedora, foram utilizados 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} (solução previamente otimizada no método de MIC para este solo). A temperatura do forno e as vazões de água e oxigênio foram fixados em 1000 °C, 1 mL min^{-1} e 0,4 L min^{-1} , respectivamente. Para este solo, foi feita a investigação do tempo de aquecimento em que a amostra permaneceu no interior do forno após a etapa de combustão. Nestes experimentos, foram avaliados tempos de 2,5 a 10 min. Os resultados obtidos para a concentração de halogênios na amostra “C2” após a avaliação dos diferentes tempos de aquecimento podem ser observados na Figura 25.

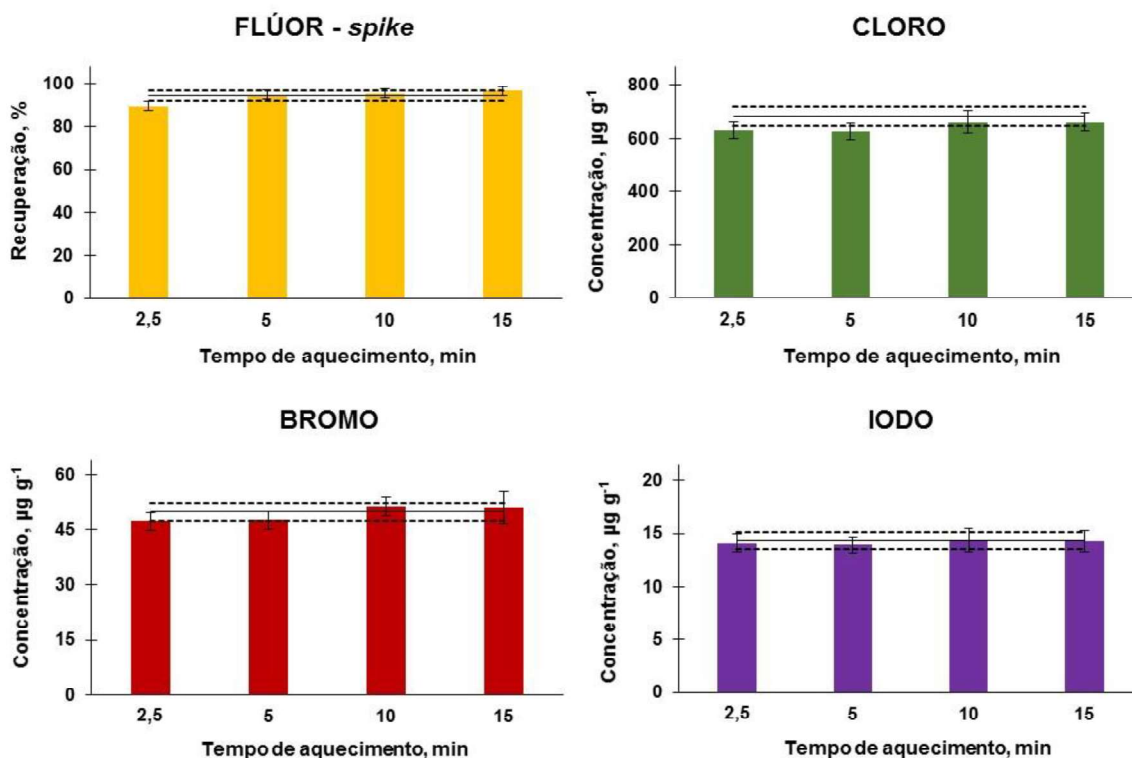


Figura 25. Influência do tempo de aquecimento (2,5 a 15 min) após a combustão do solo “C2” para a posterior determinação dos halogênios (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para os ensaios de recuperação de F, bem como para a concentração de Cl, Br e I, nos diferentes tempos avaliados. Além do mais, os resultados obtidos para Cl, Br e I, em todos os tempos avaliados, foram concordantes com os resultados de referência (MIC). Porém, concordâncias superiores, 101, 97, 103 e 101%, foram obtidas para F, Cl, Br e I, respectivamente, quando o tempo de aquecimento de 10 min foi utilizado. Assim, buscando resultados mais concordantes e um procedimento menos moroso, o tempo de 10 min foi escolhido como mais adequado para os ensaios posteriores. Cabe salientar que o tempo de aquecimento de 10 min, otimizado para o solo “C2”, foi posteriormente aplicado para a decomposição dos outros solos avaliados neste trabalho. Adicionalmente, assim como no método de MIC, foi feita a avaliação do uso da celulose microcristalina na

volatilização dos halogênios após a decomposição do solo por QTC-P e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 26.

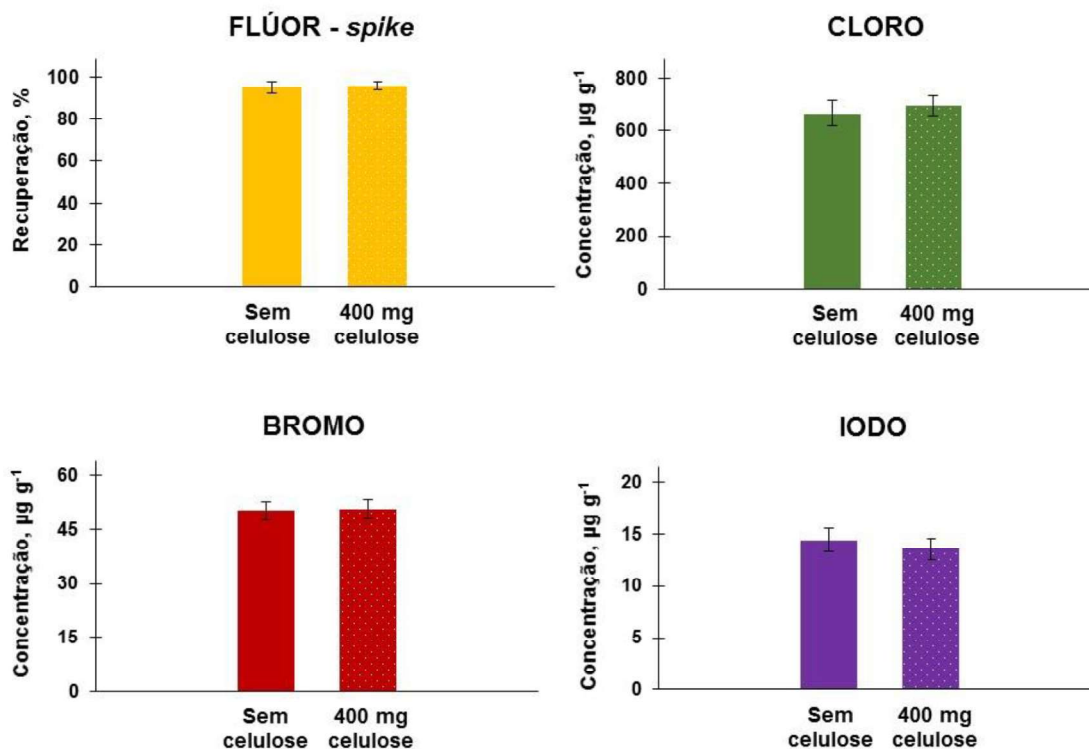


Figura 26. Influência do uso da celulose microcristalina (400 mg) na combustão do solo “C2” para a posterior determinação dos halogênios (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Conforme esperado e da mesma forma que após o método de MIC, não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para F, Cl, Br e I na ausência ou na presença da celulose microcristalina, para os solos contendo maior teor de matéria orgânica. Assim, a decomposição por QTC-P dos outros solos do grupo “C” foi feita na ausência de celulose e com tempo de aquecimento de 10 min.

4.2.2.2 Solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%)

Para os ensaios utilizando o solo “B3”, aproximadamente, 25 mg de solo foram pesados e submetidos a decomposição. Como solução absorvedora foram utilizados 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} (solução previamente otimizada para este solo no método

de MIC). Da mesma forma que para o solo “C2”, a temperatura do forno e as vazões de água e oxigênio foram fixadas em 1000 °C, 1 mL min⁻¹ e 0,4 L min⁻¹, respectivamente. O tempo de permanência da amostra no interior do forno utilizado foi o tempo previamente otimizado para o solo “C2” (10 min). Pode ser observado que concordâncias adequadas foram obtidas para Cl, Br e I em comparação aos resultados obtidos por MIC (referência). Porém, para F, foi observada diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). Assim, com o objetivo de aumentar a concordância obtida para F, celulose microcristalina foi misturada ao solo, previamente a etapa de combustão. Massas de celulose de 25, 50 e 100 mg foram avaliadas e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 27.

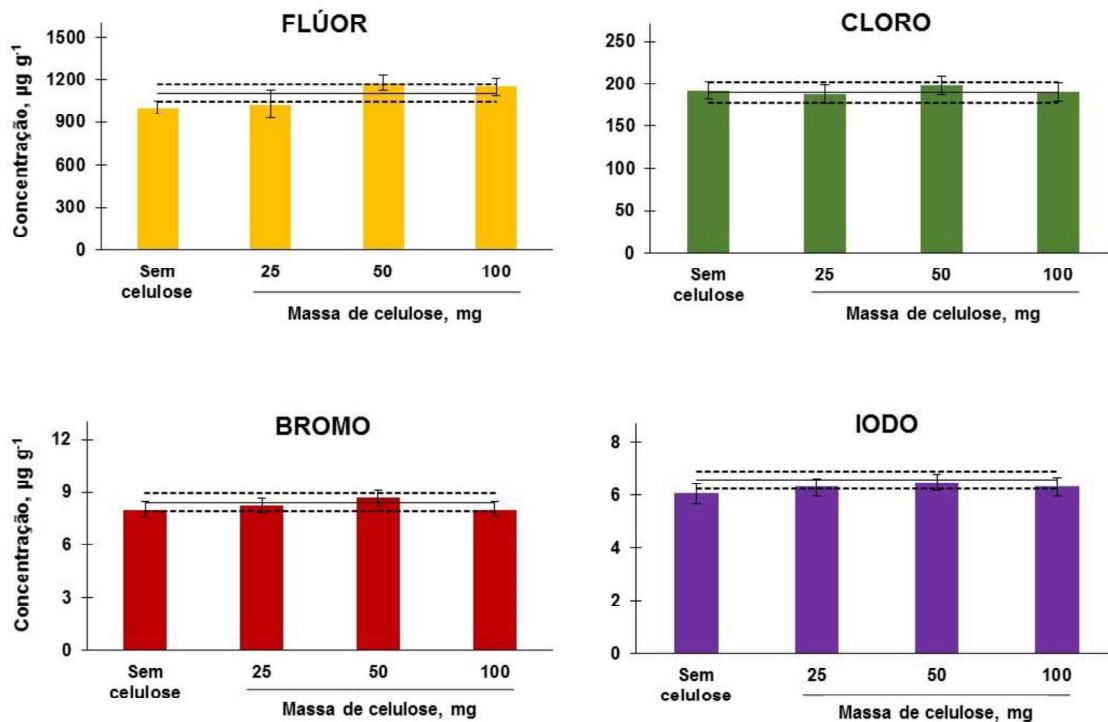


Figura 27. Influência do uso da celulose microcristalina na combustão do solo “B3” para a posterior determinação dos halogênios (média ± desvio padrão, n = 3). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão (n = 3), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Pode ser observado que maiores concordâncias foram obtidas para F, em comparação aos resultados obtidos por MIC, quando celulose microcristalina foi

misturada ao solo. Foram obtidas concordâncias de 92, 106 e 104% para F utilizando 25, 50 e 100 mg de celulose, respectivamente. Adicionalmente, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para os outros halogênios na ausência de celulose ou com uso das diferentes massas de celulose avaliadas. Portanto, com o uso de 25 mg de solo e 50 mg de celulose, concordâncias adequadas com os valores de referência (MIC) e menores RSD foram obtidos e assim, esta condição foi utilizada para a decomposição dos outros solos contendo teor intermediário de matéria orgânica pelo método de QTC-P.

Pode-se concluir que os resultados obtidos após a decomposição do solo “B3” por QTC-P foram semelhantes aos observados por MIC para este solo. Como pode ser observado na Figura 21, no item 4.2.1.2 (*Apresentação e Discussão dos Resultados*), o uso da celulose ou do óleo mineral não foi necessário para a volatilização de Cl, Br e I e resultados quantitativos foram obtidos quando a amostra foi decomposta na forma de invólucro (“não-prensada”). Além do mais, em ambos os métodos de preparo de amostra avaliados, foi necessário o uso de um auxiliar de combustão, nas mesmas proporções, para a volatilização completa de F deste solo (decomposição por QTC-P: 25 mg de solo + 50 mg de celulose; decomposição por MIC: 100 mg de solo + 200 mg de celulose).

4.2.2.3 Solos contendo baixo teor de matéria orgânica (inferior a 10%)

Após a avaliação dos solos contendo teor orgânico intermediário, o método de decomposição por QTC-P foi aplicado para a amostra “A1”, a qual contém teor de matéria orgânica inferior a 10%. Os experimentos foram feitos utilizando 25 mg do solo, na ausência e na presença da celulose microcristalina (100 a 400 mg), e 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora. Cabe ressaltar que massas superiores de celulose foram avaliadas, uma vez que foi observado que para o solo “B3” (teor intermediário de matéria orgânica) 50 mg de celulose foi necessário para a obtenção de resultados quantitativos para F. A temperatura do forno, as vazões de água e oxigênio e o tempo de permanência da amostra no interior do forno após a combustão foram fixados em 1000 °C, 1 mL min^{-1} , 0,4 L min^{-1} e 10 min, respectivamente. Após a decomposição das amostras, a determinação dos halogênios foi feita por IC e ICP-MS, cujos resultados obtidos estão mostrados na Figura 28.

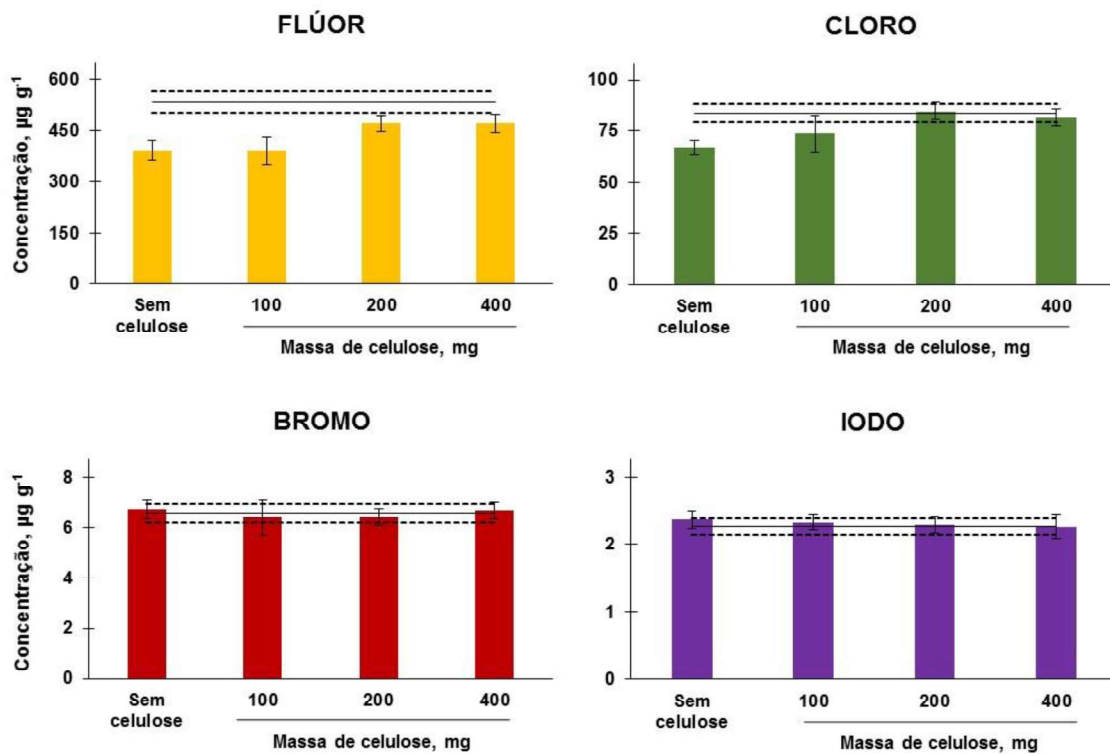


Figura 28. Influência do uso da celulose microcristalina (100, 200 e 400 mg) na combustão do solo “A1” (25 mg) para a posterior determinação dos halogênios (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Da mesma forma que para os solos “C2” e “B3”, não foram observadas diferenças significativas para Br e I (ANOVA, nível de confiança de 95%) na ausência ou na presença de celulose e concordâncias na faixa de 95 a 104% foram obtidas nestes ensaios em comparação com os resultados obtidos por MIC. Porém, na ausência de celulose foram obtidas concordâncias de 73 e 80% para F e Cl, respectivamente. Quando celulose microcristalina foi misturada ao solo, não foram observadas diferenças significativas para Cl (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) quando massas de 200 e 400 mg de celulose foram utilizadas e os resultados foram concordantes com os obtidos por MIC. Por outro lado, uma concordância de 88% foi observada para F mesmo quando massas elevadas de celulose (400 mg) foram utilizadas. Com o objetivo de aumentar a concordância obtida para F com relação aos resultados obtidos pelo método de MIC, o solo “A1” foi decomposto na presença de 200 mg de celulose e foram feitos os seguintes experimentos: *i*) uso de

solução absorvedora mais concentrada (NH_4OH 100 mmol L^{-1}) na temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e com 10 min de aquecimento); *ii*) tempo de aquecimento superior (20 min) na temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e uso de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora ou *iii*) uso de temperaturas superiores (1100 e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$) com 10 min de aquecimento e uso de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora. Os resultados obtidos para a concentração de F no solo "A1" após estes experimentos podem ser observados na Figura 29.

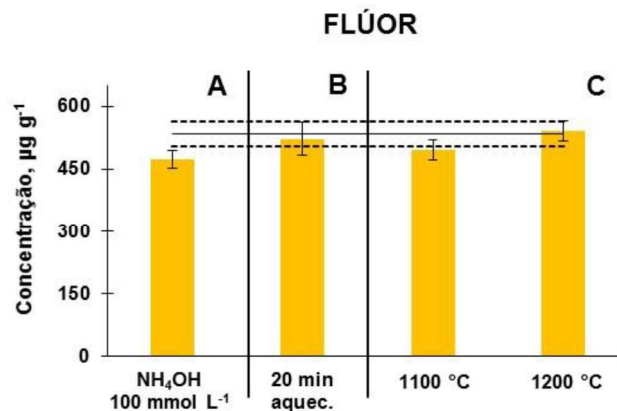


Figura 29. Influência da concentração da solução absorvedora, do tempo de aquecimento e da temperatura nos resultados obtidos para F após decomposição do solo "A1" (25 mg de solo + 200 mg de celulose). A) experimento feito na temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 min de aquecimento; B) experimento feito na temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e uso de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora e C) experimentos feitos com tempo de aquecimento de 10 min e uso de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC.

Após estes ensaios, foi possível observar que o uso de uma solução absorvedora mais concentrada (100 mmol L^{-1}) não promoveu um aumento na concordância obtida para F com relação ao resultado de referência (método de MIC). Para investigar este resultado, foi feito um estudo da avaliação do pH obtido após a etapa de combustão na ausência de celulose e utilizando diferentes massas de celulose (25, 50, 100, 200 e 400 mg). Como solução absorvedora foram utilizados 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} (solução utilizada na decomposição dos solos avaliados). O pH da solução absorvedora foi previamente determinado e, após a etapa de

combustão da celulose e o tempo de aquecimento (10 min) no interior do reator, as soluções foram recolhidas (sem a etapa de aferição) e a determinação do pH foi feita novamente. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 30.

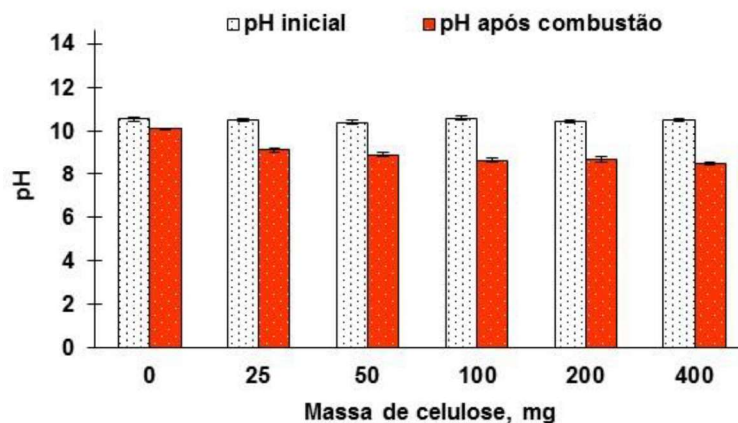


Figura 30. Estudo do pH na combustão de diferentes massas de celulose por QTC-P. Os experimentos foram feitos utilizando 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 2$).

Conforme pode ser observado na Figura 30, não ocorreram variações muito significativas no pH da solução absorvedora antes e após a decomposição de diferentes massas de celulose. Neste sentido, maior variação do pH foi observada (de 10,5 a 8,5) para a decomposição da maior massa de celulose utilizada (400 mg). Porém, diferentemente do observado para o método de MIC (Figura 17, item 4.2.1.1.4 – *Apresentação e Discussão dos Resultados*) onde pH de 2 a 6 foram obtidos, no método de QTC-P o pH final para todas as soluções avaliadas foi mantido acima de 8. Possivelmente, este fato se deve a menor absorção do CO_2 (gerado na combustão) na solução absorvedora quando sistemas que operam a pressão atmosférica são utilizados em comparação ao uso de sistemas pressurizados.

Com relação aos resultados mostrados na Figura 29, na avaliação do maior tempo de aquecimento (20 min), foi observado um aumento na concordância obtida para F, mas um maior RSD também foi observado neste experimento. Por outro lado, quando temperaturas superiores a 1000 °C foram utilizadas (1100 e 1200 °C), não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos nas diferentes temperaturas e concordâncias de 93 e 101% foram obtidas para F, respectivamente, comparando com os resultados obtidos

por MIC. Porém, após a decomposição do solo na temperatura de 1200 °C, foram observados danos à barqueta de quartzo (Figura 31), possivelmente, devido à elevada temperatura utilizada que é acima dos limites operacionais do quartzo (aproximadamente, 1200 °C). Nesta temperatura e na presença de metais (tais como boro, sódio, potássio ou cálcio), a estrutura do quartzo é alterada, apresentando aspecto opaco e quebradiço, ficando mais susceptível a danos e quebras.¹⁰³



Figura 31. Aspecto da barqueta de quartzo após a decomposição do solo “A1” na temperatura de 1200 °C.

Tendo em vista os possíveis danos ao sistema, a temperatura de 1200 °C não foi mais utilizada neste trabalho. Sendo assim, para o solo contendo menor teor de matéria orgânica, as condições otimizadas foram: 25 mg de solo misturados à 200 mg de celulose, solução absorvedora de NH_4OH 25 mmol L^{-1} , tempo de aquecimento de 10 min na temperatura de 1000 °C. Estas condições foram consideradas adequadas para a obtenção de resultados quantitativos para os quatro halogênios avaliados.

De uma forma geral, foi possível observar que os resultados obtidos após a decomposição do solo “A1” por QTC-P foram similares aos obtidos após a decomposição deste solo por MIC. Neste sentido, em ambos métodos avaliados, não foi necessário o uso de auxiliares de combustão para a obtenção de resultados quantitativos para Br e I (como pode ser visto na Figura 14, no item 4.2.1.1.1 – *Apresentação e Discussão dos Resultados*), mas resultados quantitativos para F e Cl somente foram obtidos quando um auxiliar de combustão foi misturado ao solo. Por outro lado, foi observado que utilizando a mesma proporção de celulose, a volatilização de F foi menor no método de decomposição por QTC-P (25 mg de solo + 100 mg de celulose) quando comparado ao método de MIC (100 mg de solo + 400 mg de celulose).

¹⁰³ <https://www.heraeus.com>, acessado em: 11/06/2016.

Para investigar este fato, foi feito um estudo para avaliar a temperatura máxima e o tempo de combustão atingidos na etapa de combustão pelo método de QTC-P. Para tanto, massas de celulose de 50, 100, 200, 300 e 400 mg foram submetidas à decomposição. A temperatura da chama foi medida com uso do pirômetro infravermelho e tempo de combustão da celulose foi cronometrado. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 32.

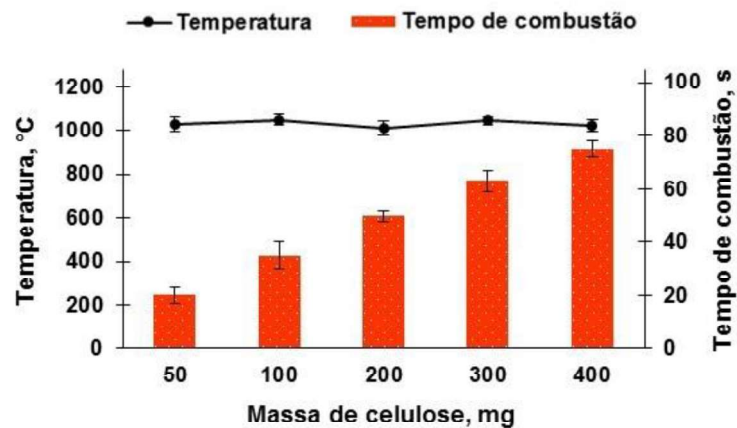


Figura 32. Temperatura máxima e tempo de combustão obtidos na decomposição de diferentes massas de celulose microcristalina pelo método de QTC-P (média \pm desvio padrão, $n = 2$).

Com relação ao tempo de combustão, conforme esperado, quanto maior a massa de celulose utilizada maior foi tempo necessário para a decomposição completa da celulose. É importante notar que o tempo de combustão da celulose pelo método de QTC-P foi muito superior ao tempo de combustão observado após o método de MIC (Figura 15, item 4.2.1.1.1.3 – *Apresentação e Discussão dos Resultados*). Por exemplo, o tempo de combustão obtido na queima de 400 mg de celulose foi de 18 e 75 s quando os métodos de MIC e QTC-P foram utilizados, respectivamente. Visto que quanto maior o tempo de combustão, a transferência de calor da queima da celulose para amostra é favorecida, resultado superior seria esperado para F após a decomposição pelo método de QTC-P quando comparado ao uso da MIC. Porém, a temperatura máxima atingida durante a queima da celulose foi cerca de 1000 °C para todas as massas avaliadas. Assim, a temperatura máxima atingida na combustão da celulose pelo método de QTC-P foi inferior quando comparada aos resultados obtidos pelo método de MIC (cerca de 1500 °C). Este fato

justifica a maior volatilização do F com uso do MIC quando comparado ao método de QTC-P. Além disso, concordâncias superiores foram obtidas para F pelo método de QTC-P quando foram utilizadas maiores temperaturas (1100 e 1200 °C). A maior dificuldade na liberação do F do solo “A1” pode ser explicada pelo elevado teor de matéria inorgânica presente no solo e, uma vez que o F pode estar associado à esta fração inorgânica, condições mais drásticas de temperatura são necessárias para a volatilização do analito. Também foi observado que condições mais drásticas foram necessárias para a volatilização de F do solo contendo baixo teor de matéria orgânica (“A1”) quando comparado ao solo contendo teor intermediário de matéria orgânica (“B3”), uma vez que foram necessários o uso de maior massa de celulose e um aumento de 100 °C na temperatura do forno.

Na comparação dos resultados obtidos após decomposição do solo “A1” por QTC-P e pelo método de MIC, quando o solo “A1” foi decomposto na forma de invólucro (Figura 14), pode ser observado um aumento de, aproximadamente 60%, no resultado obtido para F pelo método de QTC-P (na ausência de celulose). Uma possível explicação para este fato é que na decomposição do solo por QTC-P, após a etapa de combustão, a amostra permaneceu por mais 10 min na temperatura de 1000 °C (posicionada no interior do reator). Este tempo em que a amostra foi submetida à elevada temperatura pode favorecer a volatilização de F da matriz e assim, promover a volatilização do analito de forma mais eficiente. Ao contrário do método de MIC em que a amostra é submetida à elevada temperatura apenas durante a etapa de combustão, a qual ocorre em poucos segundos.

4.2.2.3.1 Influência da etapa de aquecimento no interior do reator na volatilização dos halogênios

A fim de avaliar a influência da etapa de aquecimento no interior do reator na liberação dos analitos, a decomposição dos solos foi feita na ausência desta etapa. Para tanto, a decomposição dos solos “A1”, “B3” e “C2” foi feita utilizando as condições previamente otimizadas para o método de QTC-P. Assim, aproximadamente, 25 mg dos solos “A1” e “B3” foram misturados com 200 e 50 mg de celulose, respectivamente, e submetidos a decomposição por QTC-P. Por outro lado, a decomposição de 25 mg do solo “C2” foi feita na ausência de celulose. Como solução absorvedora, foram utilizados 6 mL de NH_4OH 25 mmol L^{-1} . Após a etapa de

combustão da amostra, a barqueta contendo o resíduo do solo foi removida do tubo de quartzo e o tempo de 10 min (anteriormente utilizado para a reação da amostra no interior do reator) foi aplicado apenas para garantir a lavagem do sistema. Os resultados podem ser observados na Figura 33.

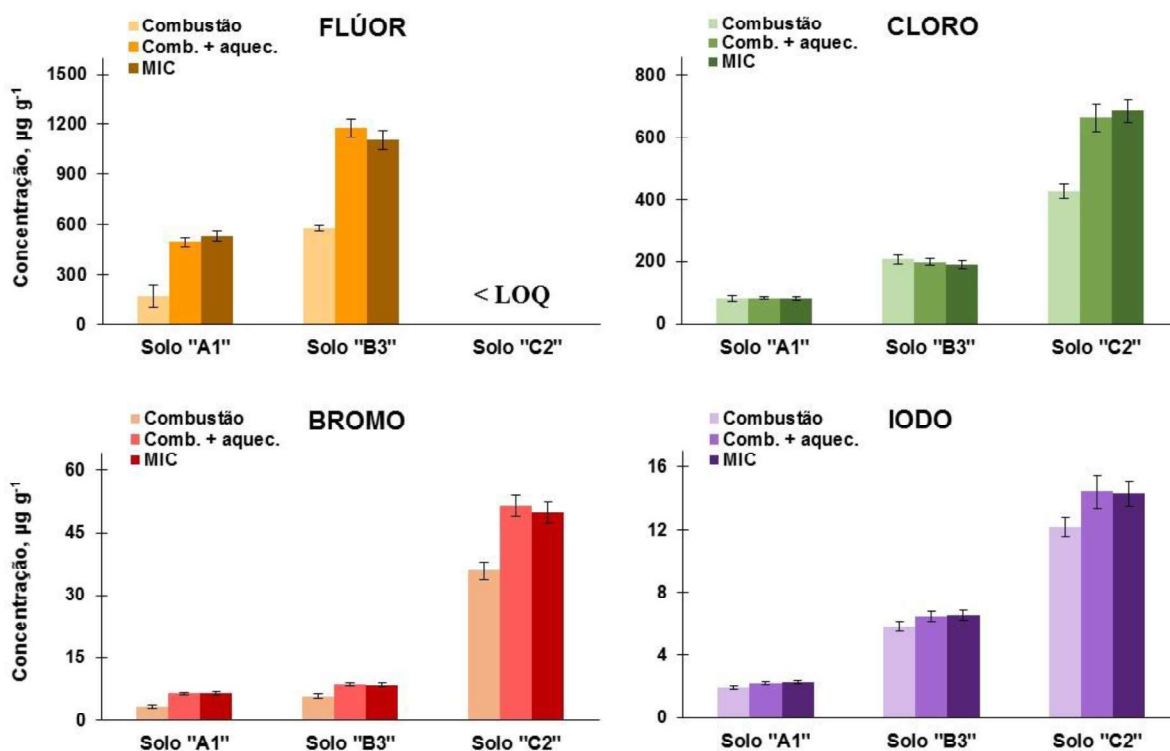


Figura 33. Influência da etapa de aquecimento no interior do reator na volatilização dos halogênios dos solos "A1", "B2" e "C3" após decomposição por QTC-P. Os experimentos foram feitos na presença de celulose e com uso de 6 mL de NH_4OH 25mmol L^{-1} como solução absorvedora (média \pm desvio padrão, $n = 3$). Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

Conforme pode ser observado, concentrações muito inferiores foram obtidas para F após a decomposição dos solos "A1" e "B3", na ausência da etapa de aquecimento no reator. Estes resultados sugerem que para os solos contendo teor inorgânico de 8 e 50%, a etapa de aquecimento do resíduo obtido após a combustão da amostra é fundamental para a volatilização do analito e obtenção de resultados quantitativos, visto que o F, normalmente, está associado à fração inorgânica da amostra³². Por outro lado, para Cl, pode ser observado que a combustão da amostra com a posterior etapa de lavagem do sistema foi suficiente para a obtenção de

resultados quantitativos para os solos “A1” e “B3”. Para estes mesmos solos, diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) foram observadas para Br e I com relação aos resultados obtidos com uso da etapa de aquecimento e pelo método de MIC (referência). Com relação ao solo “C2”, foram obtidas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) para Cl, Br e I quando comparado aos resultados de referência. Possivelmente, este fato deve-se à elevada concentração dos analitos, os quais podem ter permanecido aderidos à barqueta após a combustão da amostra e assim, resultados inferiores foram obtidos para estes elementos.

4.2.2.4 Avaliação da exatidão do método de QTC-P

Da mesma forma que para o método de MIC, a exatidão do método de QTC-P foi avaliada utilizando CRM de carvão (NIST 1632c – *coal bituminous*) contendo teor de cinzas de 7,16% e valores certificados para F, Cl e Br. A decomposição do CRM pelo método de QTC-P foi feita utilizando as condições previamente otimizadas para o solo “C2” devido à semelhança do teor inorgânico deste solo e do CRM. Assim, 25 mg do CRM foram decompostos pelo método de QTC-P na ausência de celulose, com tempo de aquecimento de 10 min após a combustão da amostra. A temperatura do forno, a vazão de água e de oxigênio foram fixados em 1000 °C, 1 mL min⁻¹ e 0,4 L min⁻¹, respectivamente. Como solução absorvedora, foram utilizados 6 mL de NH₄OH 25 mmol L⁻¹. Os resultados obtidos para a decomposição do CRM pelo método de QTC-P estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados obtidos (µg g⁻¹) para a concentração de halogênios no CRM de carvão após QTC-P (média ± desvio padrão, n = 3).

Elemento	NIST 1632c (carvão)	
	Certificado	Encontrado
F ^a	72,7 ± 6,8	68,9 ± 4,9
Cl ^a	1139 ± 41	1084 ± 37
Br ^b	18,7 ± 0,4	17,9 ± 0,6

^a Determinação por IC; ^b Determinação por ICP-MS.

Após a decomposição do CRM e determinação dos analitos por IC e ICP-MS, não foram observadas diferenças significativas em relação aos valores certificados (teste *t-student*, nível de confiança de 95%), com concordâncias na faixa de 95 a 96% para F, Cl e Br. Sendo assim, o método de decomposição por QTC-P foi considerado adequado para a decomposição de carvão e de solos para a posterior determinação de halogênios.

4.2.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação

A decomposição dos solos pelo método de decomposição por via úmida em sistema de alta pressão utilizando somente H₂O₂ como solução digestora foi baseado em um trabalho publicado na literatura para a decomposição de mel e posterior determinação de halogênios.⁵⁹ Porém, para a aplicação do método de MAWD-SRC para amostras de solos, foi necessário efetuar a otimização de alguns parâmetros operacionais que influenciam na eficiência de decomposição, tais como: *i*) temperatura, *ii*) volume e *iii*) concentração da solução digestora. Neste sentido, a temperatura investigada foi de 150 a 270 °C. Com relação a solução digestora, foram avaliados volumes de 5 e 10 mL de H₂O₂ 50%, bem como 5 mL de H₂O₂ 30%. Cabe destacar que o forno de micro-ondas utilizado opera em elevadas pressões (até 160 bar),¹⁰⁴ o que possibilita a utilização, de forma segura, do H₂O₂ como único agente oxidante.

4.2.3.1 Solos contendo baixo teor de matéria orgânica (inferior a 10%)

Os experimentos iniciais foram feitos com uso do solo “A1” e o volume de H₂O₂ e de NH₄OH foram adaptados do trabalho de Souza e colaboradores.⁵⁹ A solução de NH₄OH foi adicionada para garantir o pH dos digeridos finais superior a 7, minimizando possíveis perdas dos halogênios por volatilização.⁵⁹

⁵⁹ Souza, J. P. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.

¹⁰⁴ UltraWAVE Service Manual MA157-001, Milestone Srl, Sorisole, Italy, 2014.

Aproximadamente, 100 mg do solo foram pesados e foi feita a adição de 8 mL de H₂O₂ 50% como solução digestora. Após esta etapa, foram adicionados 550 µL de NH₄OH 14,8 mol L⁻¹ sobre a mistura de solo e H₂O₂ para manter o meio alcalino e evitar a perda dos halogênios.⁵⁹ Porém, logo após a adição do NH₄OH, ocorreu uma reação violenta no frasco, com a formação de grande quantidade de espuma (Figura 34). Devido ao rápido aumento de temperatura e, por motivos de segurança, a solução de NH₄OH não foi adicionada nos ensaios posteriores para a decomposição dos solos por MAWD-SRC.



Figura 34. Formação de espuma após a adição de 550 µL de NH₄OH 14,8 mol L⁻¹ no frasco contendo 100 mg do solo “A1” e 8 mL de H₂O₂ 50%.

Os experimentos posteriores foram feitos para avaliar a influência da temperatura na eficiência de decomposição do solo “A1”. Para estes experimentos, 100 mg do solo foram decompostos utilizando 10 mL de H₂O₂ 50% como solução digestora. O tempo de rampa e de permanência nas temperaturas selecionadas, bem como a potência aplicada, foram fixados em 20 min, 10 min e 1500 W, respectivamente. As temperaturas máximas avaliadas foram de 150, 200, 225, 250 e 270 °C. Após o término do programa de irradiação, os digeridos foram aferidos e a determinação dos halogênios foi feita por IC e ICP-MS. Na Figura 35 pode ser observado o aspecto digerido após a decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC utilizando H₂O₂ 50% como solução digestora.

⁵⁹ Souza, J. P. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.



Figura 35. Aspecto do digerido após a decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC, na temperatura de 225 °C.

Conforme pode ser observado, após a decomposição do solo com uso do H₂O₂ 50%, os digeridos apresentaram aspecto límpido e o resíduo inorgânico permaneceu no fundo dos frascos, não sendo necessária uma etapa de filtração das soluções previamente à determinação dos halogênios. O aspecto do digerido mostrado na Figura 35 foi o mesmo observado para os digeridos nas demais temperaturas avaliadas. Cabe destacar que a eficiência de decomposição do método de MAWD-SRC, pela determinação da concentração de C remanescente nos digeridos, não foi possível devido a interferências na determinação por ICP-OES. Com isso, para os estudos posteriores, a eficiência de decomposição dos solos por MAWD-SRC foi avaliada pela visualização do aspecto dos digeridos e pela concentração dos halogênios com relação aos valores de referência (decomposição por MIC).

Após a decomposição do solo “A1” e determinação dos halogênios por IC, pode ser observada uma interferência muito próxima ao tempo de retenção do íon fluoreto. Cabe destacar que esta interferência foi observada após as decomposições feitas em todas as temperaturas (150 a 270 °C) tanto para as amostras, quanto para a solução do branco. A sobreposição dos cromatogramas obtidos por IC após decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC utilizando H₂O₂ (digerido da amostra e do branco, diluídos 6 e 2 vezes, respectivamente), bem como de uma solução padrão multielementar (100 µg L⁻¹) pode ser observada na Figura 36.

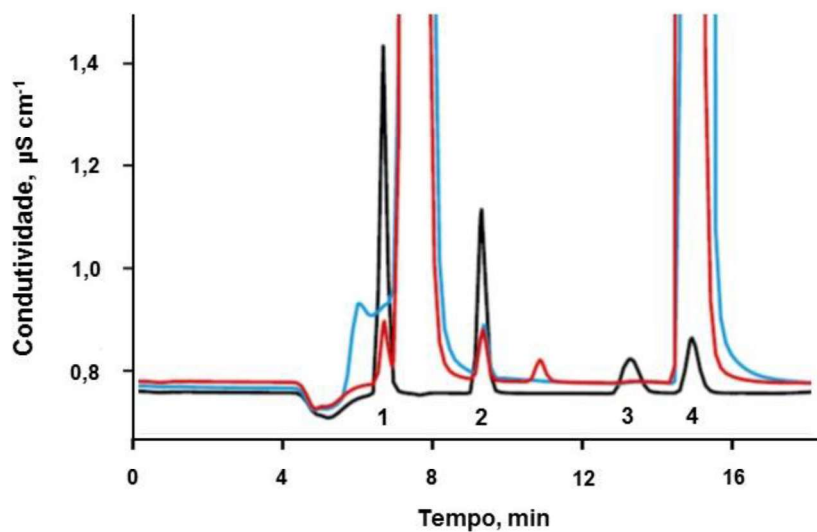


Figura 36. Cromatogramas obtidos por IC após a decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC. Solução do branco (—): 10 mL de H₂O₂ 50% (após o método de MAWD-SRC com aquecimento a 225 °C); digerido do solo “A1” (—): 100 mg de solo + 10 mL de H₂O₂ (após o método de MAWD-SRC com aquecimento a 225 °C) e solução padrão multielementar (—): concentração de 100 µg L⁻¹. 1) fluoreto, 2) cloreto, 3) brometo e 4) nitrato.

A interferência fez com que o pico cromatográfico referente ao íon fluoreto não retornasse à linha base, impossibilitando a determinação do analito. Além disso, os resultados obtidos em todas as temperaturas avaliadas apresentaram concordância entre 7 e 25% com os valores de referência (MIC). Visto que o sinal interferente foi também observado nas soluções do branco (10 mL de H₂O₂ 50%) e não apenas nos digeridos da amostra, possivelmente esta interferência ocorre devido à presença de outros íons presentes na solução de H₂O₂. Sendo assim, a determinação de fluoreto não pode ser feita por IC após a decomposição do solo por MAWD-SRC. Cabe destacar que a determinação de fluoreto no solo “A1” após MAWD-SRC também foi feita por ISE e a concentração obtida ficou abaixo do LOQ (250 µg L⁻¹) da técnica. Na Figura 37 podem ser observados os resultados obtidos para a concentração de Cl, Br e I no solo “A1” após decomposição por MAWD-SRC nas diferentes temperaturas avaliadas.

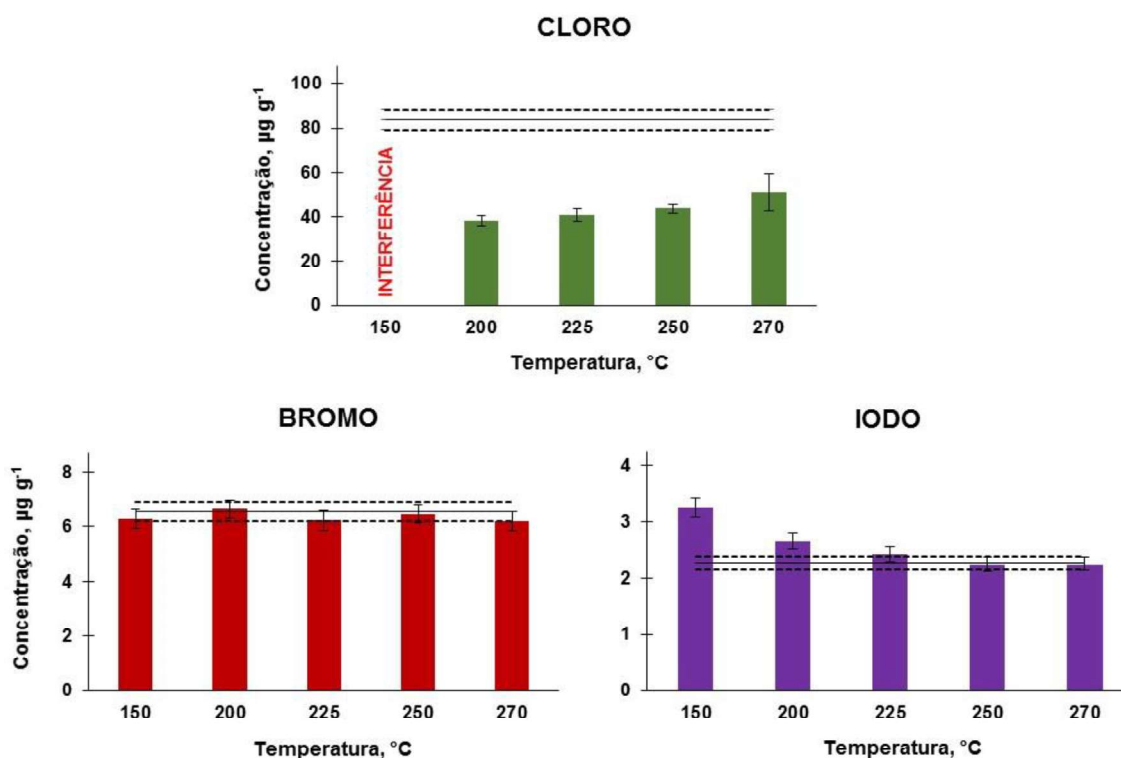


Figura 37. Influência da temperatura na concentração dos halogênios obtida após a decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I).

Considerando os resultados mostrados na Figura 37, foi possível verificar que as concentrações obtidas para Cl nas temperaturas avaliadas foram inferiores àquelas obtidas pelo método de referência (MIC). Possivelmente, as menores concentrações obtidas pelo método de MAWD-SRC são devido às baixas temperaturas utilizadas (quando comparado aos métodos de combustão) e a dificuldade de liberação do analito do solo contendo elevado teor de matéria inorgânica. Pode ser observado um pequeno aumento gradual na média da concentração obtida para Cl com o aumento da temperatura de decomposição, porém foram obtidas concordância de 60% e RSD de 17% quando decomposição foi feita na temperatura máxima avaliada (270 °C).

Adicionalmente à interferência obtida para o íon fluoreto por IC, quando a decomposição do solo “A1” foi feita na temperatura mais baixa avaliada (150 °C), pode ser observada uma interferência no perfil do cromatograma obtido para as soluções do branco e da amostra, mesmo após a diluição de 2 e 10 vezes. O sinal dos

cromatogramas obtidos não retornou à linha base, impossibilitando a determinação dos analitos. Por outro lado, esta interferência não foi observada quando as decomposições por MAWD-SRC foram feitas nas temperaturas superiores avaliadas (200 a 270 °C). Desta forma, visto que na temperatura de 150 °C a determinação de Cl não pode ser feita por IC, esta temperatura não foi avaliada na decomposição dos outros solos estudados.

Na Figura 38 pode ser observada a sobreposição dos cromatogramas para as soluções do branco após a decomposição do solo “A1” nas temperaturas de 150 e 270 °C (ambas diluídas 2 vezes) e uma solução padrão multielementar na concentração de 1000 µg L⁻¹.

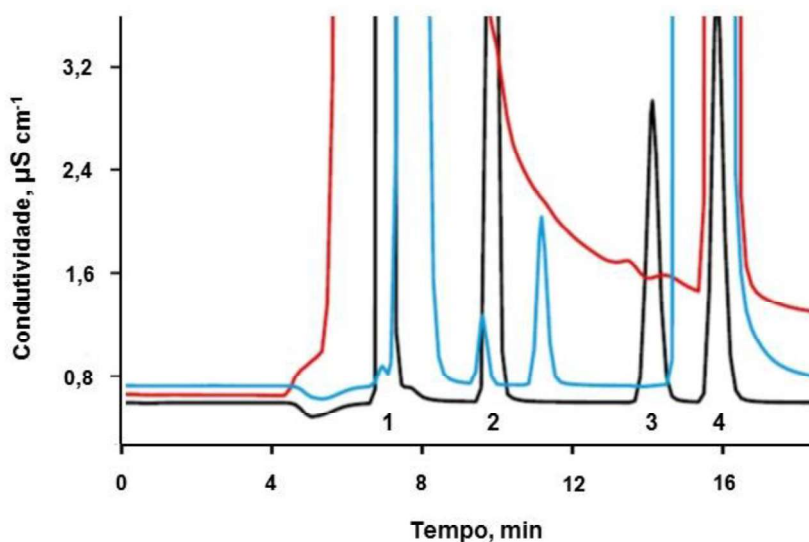


Figura 38. Cromatogramas obtidos por IC após a decomposição do solo “A1” por MAWD-SRC (temperaturas de 150 e 270 °C). Solução do branco (10 mL de H₂O₂ 50%) após o método de MAWD-SRC com aquecimento na temperatura de 150 °C (—); solução do branco (10 mL de H₂O₂ 50%) após o método de MAWD-SRC com aquecimento na temperatura de 270 °C (—) e solução padrão multielementar (—): concentração de 1000 µg L⁻¹: 1) fluoreto, 2) cloreto, 3) brometo e 4) nitrato.

Por outro lado, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para Br após a decomposição por MAWD-SRC nas diferentes temperaturas e, também, quando comparado com os valores de referência (MIC). Com relação ao I, nas temperaturas de decomposição de

225, 250 e 270 °C, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os resultados para os métodos de MAWD-SRC e MIC. Porém, quando a decomposição do solo “A1” foi feita nas temperaturas de 150 e 200 °C, foram obtidos resultados superiores para I e foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) nestas temperaturas com relação ao valor de referência (MIC). Estes resultados serão discutidos posteriormente (item 4.2.3.4 - *Estudo da interferência na determinação de I por ICP-MS*).

4.2.3.2 Solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%)

Após a avaliação da decomposição dos solos contendo baixo teor de matéria orgânica, o método de MAWD-SRC foi aplicado para amostras com teor intermediário de matéria orgânica (“grupo B”, solos contendo cerca de 50% de matéria orgânica). Para tanto, foram utilizados, aproximadamente, 50 mg do solo “B3” e 10 mL de H₂O₂ 50% como solução digestora e as temperaturas de digestão avaliadas foram de 200, 225, 250 e 270 °C com 15 min de permanência nestas temperaturas. Após a decomposição das amostras, a determinação dos halogênios foi feita por IC e ICP-MS.

Da mesma forma que para o solo “A1” também foi observada interferência na determinação de fluoreto por IC após a decomposição do solo “B3” por MAWD-SRC utilizando H₂O₂ 50% em todas as temperaturas avaliadas. Adicionalmente, os resultados obtidos após a determinação de fluoreto por ISE ficaram abaixo do LOQ da técnica. Os resultados obtidos para a concentração de Cl, Br e I após decomposição do solo “B3” por MAWD-SRC estão mostrados na Figura 39.

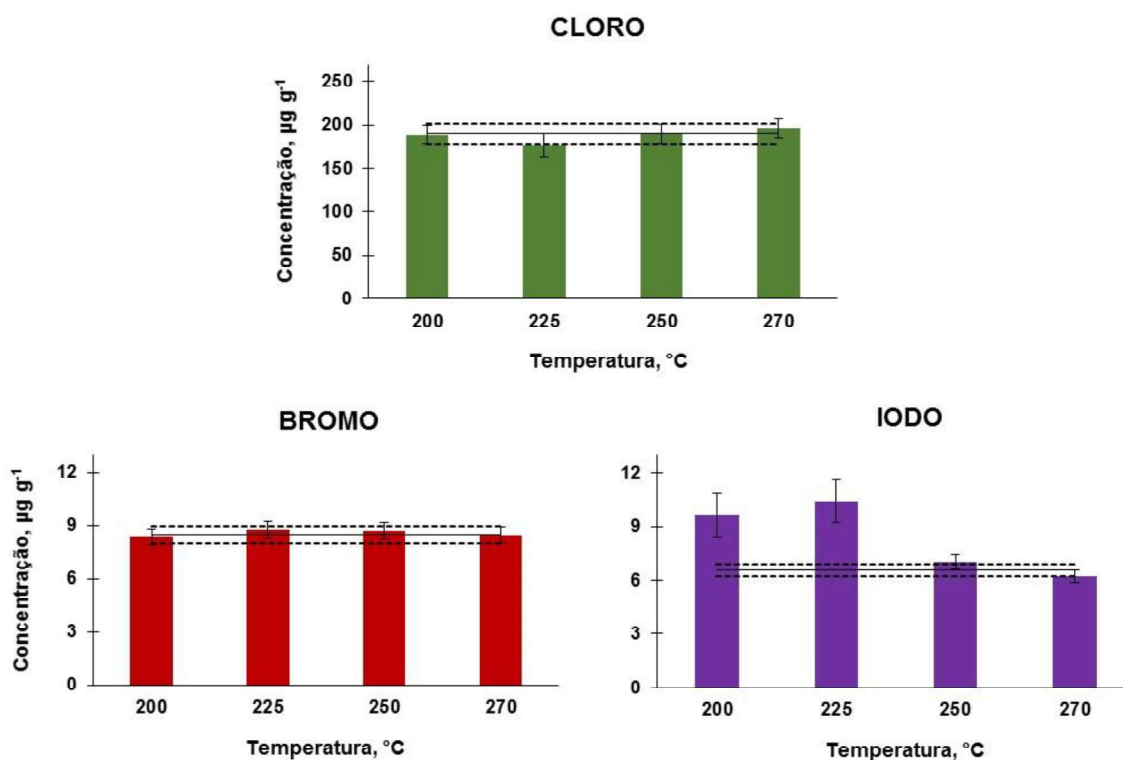


Figura 39. Influência da temperatura na concentração dos halogênios obtida após a decomposição do solo “B3” por MAWD-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I).

Não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para Cl e Br após a decomposição do solo “B3” por MAWD-SRC, nas diferentes temperaturas, e os resultados obtidos por MIC. Concordâncias entre 93 e 103% e entre 99 e 103% foram obtidas para Cl e Br, respectivamente, em comparação com os resultados de referência (MIC). Da mesma forma que para o solo “A1”, a concentração de I foi muito superior quando temperaturas inferiores de decomposição foram utilizadas. Nestes ensaios, foram obtidas concordâncias de 147 e 159% para I quando a decomposição foi feita nas temperaturas de 200 e 225 °C, respectivamente. Estes resultados serão discutidos posteriormente (item 4.2.3.4 - *Estudo da interferência na determinação de I por ICP-MS*).

4.2.3.3 Solos contendo elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%)

Para a otimização da temperatura para a decomposição dos solos contendo elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%) por MAWD-SRC, os experimentos iniciais foram feitos com uso de 25 mg do solo “C2” e 10 mL de H₂O₂ 50% como solução digestora. As temperaturas de decomposição avaliadas foram de 200 a 270 °C e os resultados para Cl, Br e I após a decomposição do solo “C2” nas diferentes temperaturas estão mostrados na Figura 40.

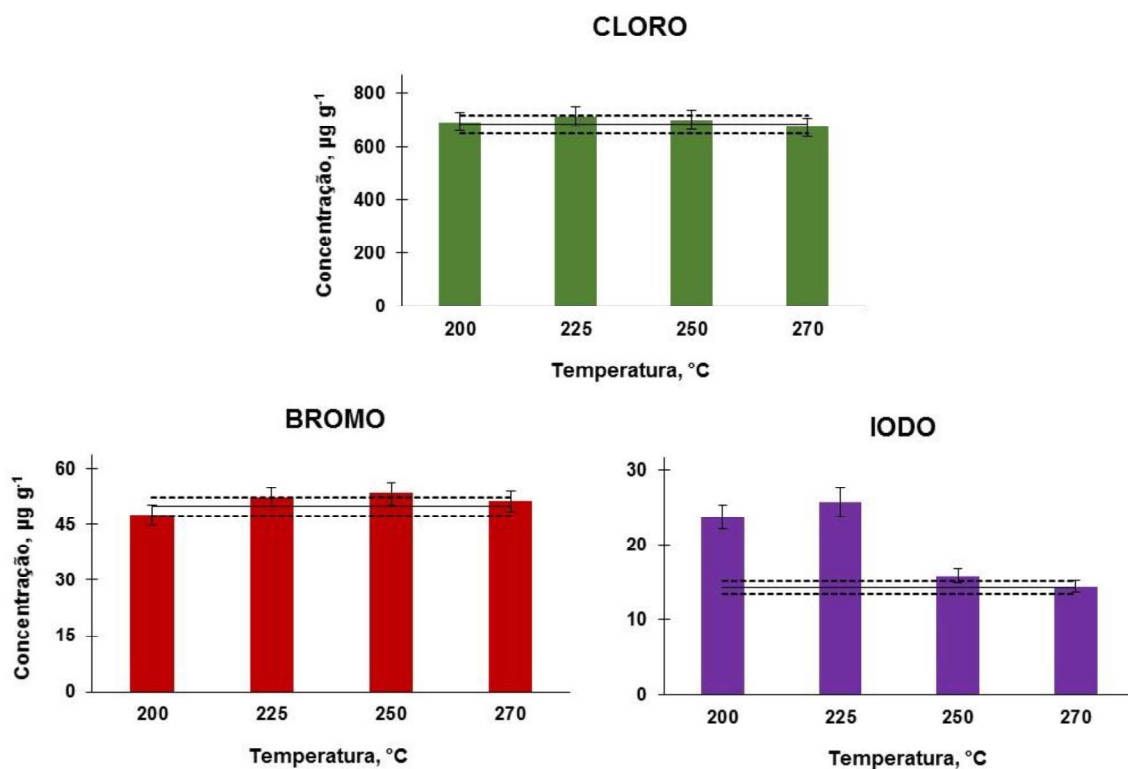


Figura 40. Influência da temperatura na concentração dos halogênios obtida após a decomposição do solo “C2” por MAWD-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão ($n = 3$), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I).

É possível observar na Figura 40 que os resultados obtidos para Cl e Br em todas as temperaturas de decomposição avaliadas foram muito próximos àqueles obtidos após a decomposição do solo por MIC. Para estes analitos, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os

resultados obtidos pelos métodos de MAWD-SRC e MIC. Estes resultados foram semelhantes com os resultados obtidos após a decomposição do solo “B3” por MAWD-SRC, visto que para ambos os solos avaliados foram obtidas concordâncias adequadas para Cl e Br nas temperaturas de digestão utilizadas. Além disso, foi observada interferência na determinação de I por ICP-MS quando as temperaturas de 200 e 225 °C foram utilizadas para a decomposição das amostras.

4.2.3.4 Estudo da interferência na determinação de I por ICP-MS

Após a decomposição dos solos “A1”, “B3” e “C2” pelo método de MAWD-SRC com uso do H₂O₂ 50% como solução digestora e em diferentes temperaturas, pode ser observado que, para as temperaturas de 150, 200 e 225 °C, houve interferência na determinação de I por ICP-MS. Nestas temperaturas, foi observado um aumento no sinal de I de 12 a 46%, de 47 a 59% e de 66 a 70% para os solos “A1”, “B3” e “C2”, respectivamente. Uma das explicações para este aumento no sinal do I pode ser devido à concentração de C presente nos digeridos. Tendo em vista que alguns compostos orgânicos podem não ser completamente oxidados durante a decomposição, a elevada concentração de C nos digeridos pode causar um aumento na intensidade do sinal de alguns analitos, dentre eles o iodo, quando técnicas de plasma são utilizadas.^{84,105} Além disso, o aumento da intensidade do sinal analítico para I foi superior para o solo “C2”, o qual apresenta maior teor de matéria orgânica. Conforme foi mencionado anteriormente, também foram observadas interferências na determinação de C por ICP-OES após decomposição dos solos por MAWD-SRC utilizando o H₂O₂ 50% como solução digestora, nas temperaturas avaliadas, e assim, a concentração de C nos digeridos não pode ser determinada.

Porém, para as condições de decomposição utilizadas no método de MAWD-SRC, a possibilidade da interferência observada para I na determinação por ICP-MS ser devido à presença de C nos digeridos é remota. Este fato se deve a baixa massa de solo utilizada e a baixa quantidade de matéria orgânica presente nas amostras. Por exemplo, considerando que a matéria orgânica presente nos solos “A1”, “B3” e “C2” seja majoritariamente C e a eliminação deste após a decomposição por MAWD-SRC

⁸⁴ Nakazawa, T. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 1299-1305.

¹⁰⁵ Wiltzsche, H. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2223-2234.

tenha sido nula, a concentração final de C presente nas soluções seria de 320, 1000 e 950 mg L⁻¹, respectivamente, para a decomposição de 100, 50 e 25 mg dos solos “A1”, “B3” e “C2”, respectivamente. Porém, para a determinação de I por ICP-MS, os digeridos puderam ser diluídos acima de 80 vezes, reduzindo, significativamente, a concentração de C das soluções. Neste sentido, Souza⁵⁹ fez um estudo para avaliar interferências na determinação de Cl, Br e I por ICP-MS na presença de carbono. Para os experimentos, foram utilizadas soluções de referência de 5 mg L⁻¹ de Cl, 5 µg L⁻¹ de Br e 0,5 µg L⁻¹ de I contendo concentrações crescentes de C (50 a 2000 mg L⁻¹) preparadas em água. A intensidade do sinal obtida na solução sem a adição de C foi considerada 100% e, a partir dessa, foi calculada a recuperação para as soluções com concentração diferente de C. De acordo com os resultados obtidos, foi concluído que concentrações a partir de 2000 e 750 mg L⁻¹ de C causam um aumento na intensidade do sinal e assim, estão fora da faixa de aceitação para Br e I, respectivamente. Para Cl, não foram observadas interferências até 2000 mg L⁻¹ de C. Assim, pode-se supor que as interferências obtidas na determinação de I após decomposição dos solos por MAWD-SRC não são devido à presença de C nos digeridos, e sim, devido a solução de H₂O₂ utilizada na decomposição.

Com o objetivo de comprovar que a interferência observada na determinação de I por ICP-MS não ocorre devido ao C, foi feita a adição de Br e I em uma solução de H₂O₂, na ausência de amostra, e esta foi submetida ao aquecimento por micro-ondas. Para tanto, volumes conhecidos das soluções dos sais de KBr e KI, preparadas em água, foram adicionados em 10 mL de H₂O₂ 50% (solução digestora). Assim, a concentração final de Br e I adicionada foi de 50 e 15 µg L⁻¹ (equivalentes às concentrações obtidas nos digeridos para Br e I, respectivamente, após a decomposição de 25 mg do solo “C2”). Após, as soluções foram submetidas à irradiação por micro-ondas, nas temperaturas de 150 a 270 °C e os perfis de temperatura e pressão obtidos durante o aquecimento estão mostrados na Figura 41.

⁵⁹ Souza, J. P. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.

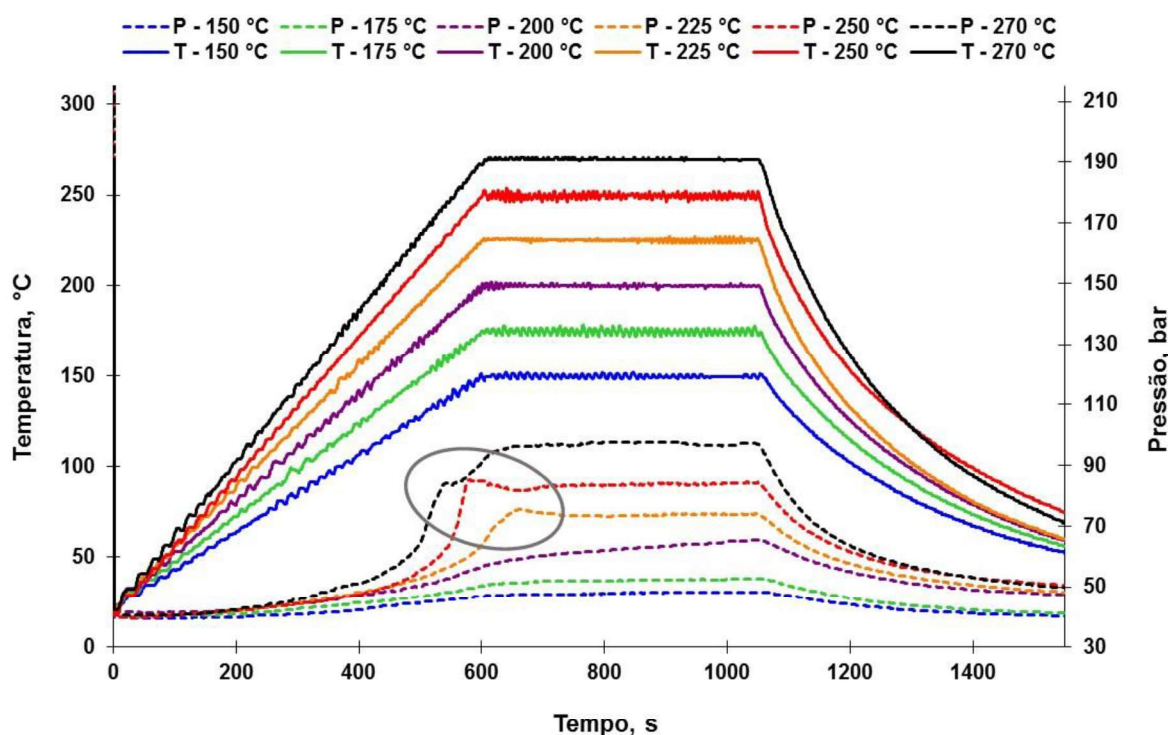


Figura 41. Perfil da temperatura e da pressão durante o aquecimento de 10 mL de H_2O_2 50% em diferentes temperaturas.

Da mesma forma que na decomposição das amostras de solos, durante o aquecimento das soluções nas temperaturas de 225, 250 e 270 °C, foi observado um aumento significativo na pressão do sistema com pressões variando de 85 a 90 bar. Cabe destacar que estas elevadas pressões atingidas com uso do H_2O_2 reforçam a necessidade da utilização de sistemas que permitem o uso de elevadas pressões para a decomposição de amostras. Por outro lado, para o uso de temperaturas inferiores (150 a 200 °C), esse aumento de pressão não foi observado. Possivelmente, o aumento na pressão do sistema é devido a decomposição do H_2O_2 em H_2O e O_2 .⁵² Após a etapa de aquecimento, foi feita a determinação da concentração de H_2O_2 remanescente nas soluções por titulação com KMnO_4 . Na Figura 42 podem ser observados os resultados para a recuperação de Br e I, bem como para a concentração final de H_2O_2 , após o aquecimento das soluções em diferentes temperaturas. O critério de avaliação da exatidão foi utilizado pela incerteza expandida calculada pela repetitividade das medidas por ICP-MS.¹⁰⁶

⁵² Mattos, I. L. et al., *Química Nova* 26 (2003) 373-380.

¹⁰⁶ Grindlay, G. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 42-49.

Para tanto, a determinação de Br e I foi feita 10 vezes no mesmo meio utilizado para a curva de calibração, obtendo RSD de 4%, sendo este multiplicado pelo fator de abrangência ($k = 2,2$) para estimar a incerteza expandida. A incerteza expandida foi de 9% sendo, portanto, a faixa de aceitação para os ensaios de recuperação entre 91 e 109%.

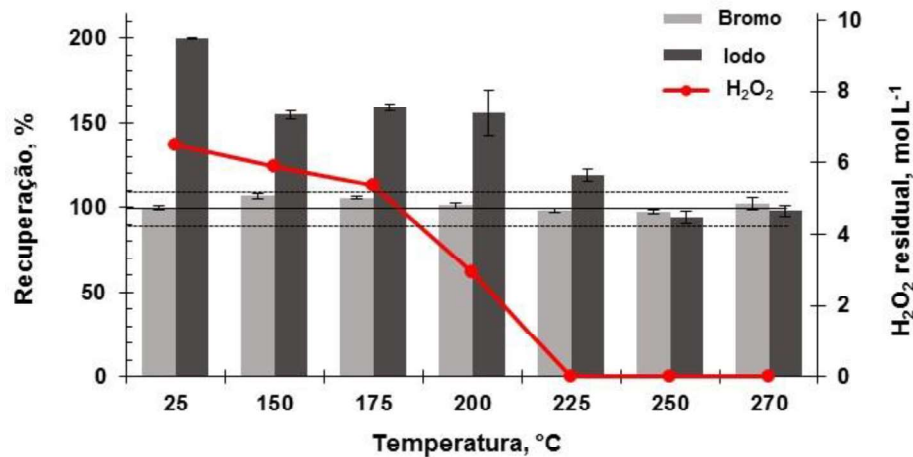


Figura 42. Influência da temperatura na recuperação de Br, I e na concentração de H₂O₂ residual obtidos após aquecimento das soluções por micro-ondas. A temperatura de 25 °C é referente as determinações feitas na ausência de aquecimento (temperatura ambiente). As linhas contínuas e tracejadas representam a recuperação e o desvio padrão de 100 e 9%, respectivamente ($n = 2$). Resultados obtidos por ICP-MS (Br e I).

Como pode ser observado, os valores de recuperação para Br (entre 100 e 107%) estão dentro da faixa de aceitação nas diferentes temperaturas avaliadas, independentemente da concentração de H₂O₂ remanescente nas soluções. Com relação a recuperação de I, com o uso de temperaturas inferiores (150, 175 e 200 °C), ou na ausência da etapa de aquecimento (25 °C), foram obtidas recuperações de 155 a 200%, mostrando que estes resultados para a determinação de I por ICP-MS nestas soluções não são aceitáveis. Por outro lado, quando temperaturas superiores foram utilizadas (250 e 270 °C) as recuperações para I foram aceitáveis (94 e 98%, respectivamente). É importante observar que as recuperações fora da faixa de aceitação para I foram obtidas quando as maiores concentrações de H₂O₂ foram observadas nas soluções remanescentes (entre 3 a 6 mol L⁻¹ de H₂O₂), mostrando

que, possivelmente, a interferência observada para I ocorre devido à decomposição incompleta da solução de H₂O₂ utilizada. Neste sentido, uma redução significativa na concentração de H₂O₂ foi observada quando foram utilizadas temperatura de 225 °C, ou superiores. Nas temperaturas de 225, 250 e 270 °C, foram obtidas concentrações residuais de H₂O₂ de 0,3, 0,08 e 0,05 mol L⁻¹, respectivamente. Adicionalmente, estes resultados são concordantes com o aumento significativo da pressão observado durante o aquecimento das soluções, conforme mostrado na Figura 41. Assim, é possível atribuir o aumento da pressão observado nas referidas temperaturas à decomposição da solução de H₂O₂ e que concentrações residuais de H₂O₂ de até 0,3 mol L⁻¹ causam interferência na determinação de I por ICP-MS.

A fim de contornar estas interferências na determinação de I, a decomposição dos solos foi feita por MAWD-SRC utilizando volume e concentração inferiores de H₂O₂. Nos primeiros estudos, os solos foram decompostos utilizando 5 mL de H₂O₂ 50% e a decomposição foi feita na maior temperatura em que foi observada a interferência para I na determinação por ICP-MS. Assim, a decomposição do solo “A1” foi feita na temperatura de 200 °C enquanto que os solos “B3” e “C2” foram decompostos na temperatura de 225 °C. De acordo com os resultados, foi observada a interferência para I mesmo após a decomposição dos três solos avaliados usando metade do volume da solução digestora. Apesar de ter sido observada uma redução na concentração de I, os valores ainda foram superiores aos valores de referência (MIC). Quanto à determinação de Br, não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados com o uso de 10 ou 5 mL de H₂O₂ 50% como solução digestora, assim como para os valores de referência (MIC). Quando os experimentos foram feitos nas mesmas temperaturas, mas utilizando solução digestora mais diluída (5 mL de H₂O₂ 30%), as mesmas interferências foram observadas para I após a decomposição dos solos “A1” e “C2”. Porém, não foram observadas diferenças significativas para I (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) após a decomposição do solo “B3” (concordância de 95%) com relação ao valor de referência (MIC). Assim, para os solos contendo teor intermediário de matéria orgânica, a decomposição na temperatura de 225 °C e com uso de 5 mL de H₂O₂ 30% como solução digestora foi considerada adequada para a posterior determinação de I por ICP-MS.

Uma vez que não foram obtidas concordâncias adequadas para I após a decomposição dos solos “A1” e “C2” nas temperaturas avaliadas (200 e 225 °C,

respectivamente) e com uso de 5 mL de H₂O₂ 50 e 30%, foram feitos experimentos adicionais em temperaturas mais elevadas e com uso de menor volume e concentração da solução digestora. Para estes experimentos, os solos "A1" e "C2" foram decompostos por MAWD-SRC nas temperaturas de 225 e 250 °C, respectivamente, utilizando 5 mL de H₂O₂ nas concentrações de 50 ou 30%. Cabe destacar que nestas temperaturas a interferência para I não foi observada mesmo com uso de 10 mL de H₂O₂ 50% e assim, o objetivo destes experimentos foi apenas avaliar a possibilidade de reduzir o volume e concentração de H₂O₂ usado na decomposição. Os resultados obtidos após a decomposição dos solos "A1", "B3" e "C2" com uso de diferentes temperaturas, volumes e concentrações da solução digestora estão mostrados na Figura 43. Nesta figura, para fins de comparação, também estão mostrados os resultados obtidos após a decomposição dos solos utilizando 10 mL de H₂O₂ 50%. Para o solo "B3", estão mostrados somente os resultados obtidos após as decomposições feitas na temperatura de 225 °C, pois foram obtidas concordâncias adequadas nesta temperatura e assim, não foram avaliadas temperaturas superiores.

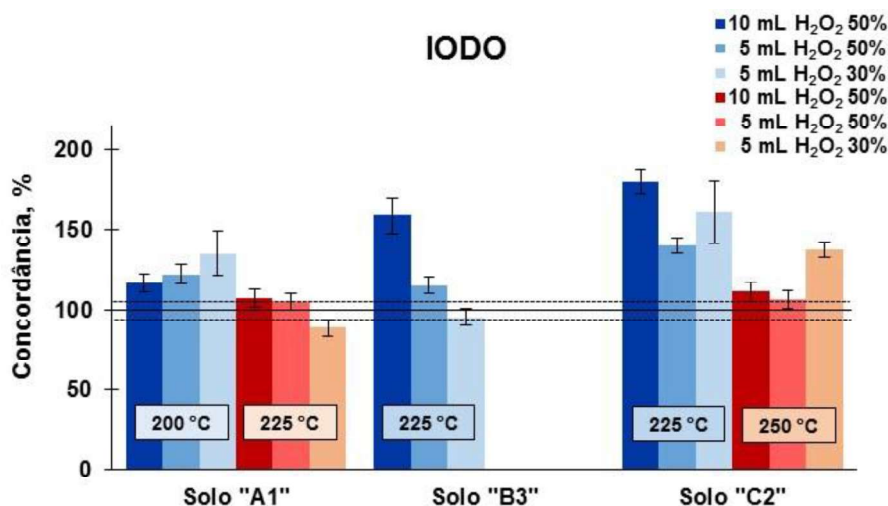


Figura 43. Concordâncias obtidas para I após a decomposição dos solos "A1", "B3" e "C2" utilizando diferentes temperaturas (200, 225 e 250 °C) de decomposição e volumes (5 e 10 mL) e concentrações (50 e 30%) da solução de H₂O₂ utilizada como solução digestora (média ± desvio padrão, n = 3). As linhas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão (n = 3), respectivamente, obtidos por MIC (método de referência). Resultados obtidos por ICP-MS.

Não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados após a decomposição dos solos “A1” e “C2” com uso de 10 ou 5 mL de H₂O₂ 50% como solução digestora. Porém, quando 5 mL de H₂O₂ 30% foram utilizados para a decomposição do solo “A1”, foi obtida concordância de 89% para I com relação ao resultado de referência (MIC). Além do mais, uma redução na concentração de Br também foi observada utilizando esta condição para a decomposição do solo “A1”. Por outro lado, foi observada concordância de 137% quando o solo “C2” foi decomposto com 5 mL de H₂O₂ 30%. Sendo assim, as condições consideradas adequadas para a decomposição dos solos avaliados por MAWD-SRC utilizando H₂O₂ como solução digestora foram: *i*) solo “A1” (teor de matéria orgânica inferior a 10%): decomposição de 100 mg de solo na temperatura de 225 °C com uso de 5 mL de H₂O₂ 50% como solução digestora; *ii*) solo “B3” (teor intermediário de matéria orgânica, cerca de 50%): decomposição de 50 mg de solo na temperatura de 225 °C com uso de 5 mL de H₂O₂ 30% como solução digestora e *iii*) solo “C2” (teor orgânico maior do que 95%): decomposição de 25 mg na temperatura de 250 °C com uso de 5 mL de H₂O₂ 50% como solução digestora. O aspecto dos digeridos obtidos após a decomposição dos solos “A1”, “B3” e “C2” nas condições otimizadas do método de MAWD-SRC pode ser observado na Figura 44.

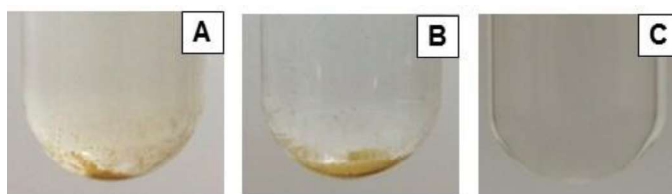


Figura 44. Aspecto dos digeridos obtidos após a decomposição dos solos por MAWD-SRC nas condições otimizadas. A) solo “A1”; B) solo “B3” e C) solo “C2”.

Adicionalmente, cabe destacar que utilizando as condições otimizadas, o pH obtido após a decomposição dos solos “A1”, “B3” e “C2” variou entre 4 e 6, tanto para os brancos quanto para as amostras. Assim, após as otimizações, as condições otimizadas foram utilizadas para a decomposição dos outros solos dos grupos “A”, “B” e “C” pelo método de MAWD-SRC.

4.2.3.5 Avaliação da exatidão do método de MAWD-SRC

A exatidão do método de MAWD-SRC também foi avaliada utilizando o CRM de carvão (NIST 1632c – *coal bituminous*) o qual contém valores certificados para F, Cl e Br e teor de cinzas de 7,16%. Devido à similaridade do teor de cinza do CRM com o teor de matéria orgânica do solo “C2” as condições utilizadas na decomposição deste solo foram aplicadas para a decomposição do CRM por MAWD-SRC. Assim, a decomposição de 25 mg do CRM foi feita utilizando 5 mL H₂O₂ 50% como solução digestora com irradiação por micro-ondas (1500 W) por 15 min (20 min de rampa) na temperatura de 250 °C. Visto que o CRM NIST 1632c não apresenta concentração de I certificada e foram observadas interferências na determinação de I após o método de MAWD-SRC com uso de H₂O₂, foi feito um ensaio de recuperação. Para tanto, um volume conhecido de uma solução de KI (Merck), preparada em água, foi adicionado sobre a amostra para que a concentração final de I fosse equivalente à concentração presente no solo “C2” (cerca de 15 µg g⁻¹). A determinação dos analitos foi feita por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I). Os resultados obtidos após a decomposição do CRM pelo método de MAWD-SRC utilizando H₂O₂ como solução digestora estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados (µg g⁻¹) obtidos para a concentração de halogênios no CRM de carvão após MAWD-SRC (média ± desvio padrão, n = 3).

Elemento	NIST 1632c (carvão)		
	Certificado	Adicionado	Encontrado
F ^a	72,7 ± 6,8	-	-
Cl ^a	1139 ± 41	-	1079 ± 43
Br ^b	18,7 ± 0,4	-	17,3 ± 1,1
I ^b	-	15	14,8 ± 0,8

^a Determinação por IC; ^b Determinação por ICP-MS.

Conforme mostrado na Tabela 10, não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos após a decomposição do CRM pelo método de MAWD-SRC e os valores certificados. Foram obtidas concordâncias de 95 e 92% para Cl e Br, respectivamente, porém, o

RSD para Br foi, cerca de 4 vezes superior ao RSD observado para o valor de Br no CRM. Com relação ao I, a recuperação obtida foi considerada quantitativa (aproximadamente, 99%). Desta forma, o método de decomposição por MAWD-SRC utilizando somente H₂O₂ como solução digestora foi considerado adequado para a decomposição de carvão e posterior determinação de halogênios por IC e ICP-MS. Cabe destacar a obtenção de resultados quantitativos para Cl e Br em matriz de carvão, considerada difícil de decompor, utilizando apenas 5 mL de H₂O₂ para a decomposição da amostra.

4.2.4 Extração assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação

O método de MAE-SRC foi aplicado com base em outros trabalhos, previamente publicados na literatura para a extração de halogênios em diversas matrizes.^{14,50,107} Como uma alternativa aos métodos de decomposição de amostras, os métodos de extração assistida por radiação micro-ondas têm sido considerados viáveis para a extração dos analitos principalmente devido às peculiaridades do aquecimento provocado pela radiação micro-ondas. Neste sentido, pode-se citar o menor tempo de processamento e o aquecimento direto e seletivo das soluções.¹⁸ Para a otimização do método de MAE-SRC, foi avaliado o uso de H₂O, NH₄OH e TMAH como soluções extratoras dos halogênios presentes nos solos “A1”, “B3” e “C2”. Os experimentos foram feitos nas temperaturas de 90 e 270 °C com tempo de irradiação e potência de micro-ondas fixados em 15 min (20 min de rampa) e 1500 W, respectivamente. É relevante salientar que o equipamento utilizado no método de MAE-SRC permite o uso de elevadas pressões e assim, temperaturas superiores àquelas permitidas nos equipamentos convencionais de micro-ondas podem ser utilizadas. Após o término do programa de irradiação e o resfriamento do sistema, os digeridos foram recolhidos e a determinação dos halogênios foi feita por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I).

¹⁴ Tagami, K. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 570 (2006) 88-92.

⁵⁰ Romarís Hortas, V. *et al.*, *Talanta* 79 (2009) 947-952.

¹⁰⁷ Fecher, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 1021-1027.

¹⁸ Flores, E. M. M. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.

Os resultados para a concentração de halogênios nos solos “A1”, “B2” e “C3” após decomposição por MIC foram utilizados como referência na otimização do procedimento de MAE-SRC.

4.2.4.1 Solos contendo baixo teor de matéria orgânica (inferior a 10%)

Para os experimentos iniciais, aproximadamente, 100 mg do solo “A1” foram pesados no interior dos frascos de quartzo e foram adicionados 10 mL das soluções extratoras de H₂O, NH₄OH 100 mmol L⁻¹ ou TMAH 100 mmol L⁻¹ sobre as amostras. As extrações foram feitas nas temperaturas de 90 e 270 °C por 15 min de irradiação micro-ondas. Na Figura 45 pode ser observado o aspecto das soluções obtidas após a extração do solo “A1” por MAE-SRC, utilizando diferentes soluções extratoras.

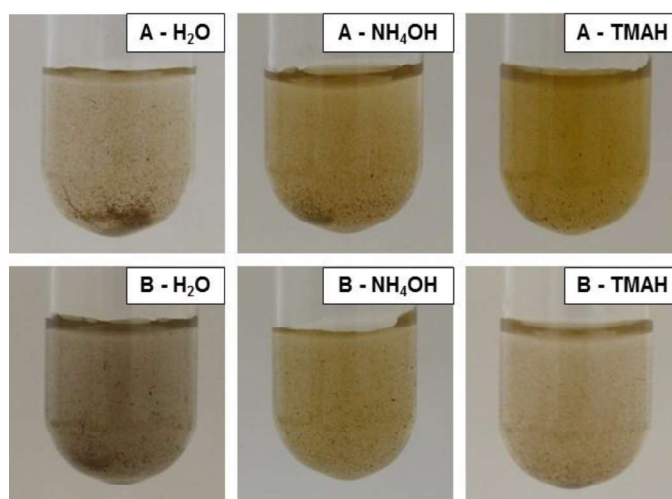


Figura 45. Aspecto das soluções após a extração do solo “A1” por MAE-SRC com uso de diferentes soluções extratoras (H₂O, NH₄OH 100 mmol L⁻¹ e TMAH 100 mmol L⁻¹) nas temperaturas de A) 90 °C e B) 270 °C.

Após os procedimentos de extração, foi observado que as soluções obtidas apresentaram aspecto relativamente claro, porém com material particulado suspenso na solução. A fim de evitar possíveis danos aos equipamentos usados na determinação dos analitos (por exemplo, entupimento dos capilares), estas soluções foram previamente filtradas, utilizando filtro com membrana de celulose (tamanho de poro de 0,45 µm) adaptado em uma seringa. Adicionalmente, foi feita a determinação da concentração de C remanescente nas soluções. Da mesma forma que o observado

quando o método de MAWD-SRC foi avaliado para a decomposição dos solos, foi possível observar uma interferência na determinação de F por IC após o método de MAE-SRC nas mesmas condições cromatográficas utilizadas. A sobreposição dos cromatogramas obtidos para a determinação de fluoreto por IC no solo "A1" após a extração, na temperatura de 90 °C, com 10 mL de H₂O, NH₄OH 100 mmol L⁻¹ ou TMAH 100 mmol L⁻¹ (soluções diluídas 6 vezes) e um padrão multielementar (100 µg L⁻¹) pode ser observada na Figura 46.

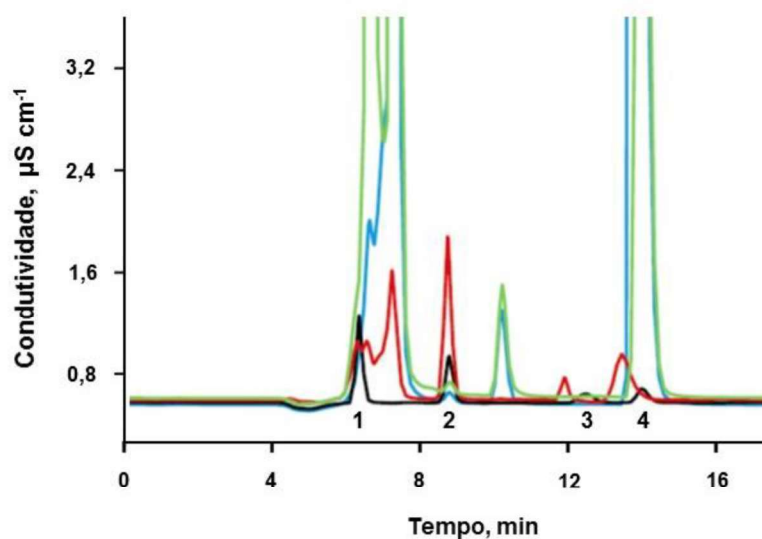


Figura 46. Cromatogramas obtidos por IC após a extração do solo "A1" por MAE-SRC utilizando 10 mL de H₂O, NH₄OH e TMAH como soluções extratoras. Extrato do solo "A1" com uso de H₂O (—); Extrato do solo "A1" com uso de NH₄OH 100 mmol L⁻¹ (—); Extrato do solo "A1" com uso de TMAH 100 mmol L⁻¹ (—) e solução padrão multielementar (—) na concentração de 100 µg L⁻¹. 1) fluoreto, 2) cloreto, 3) brometo e 4) nitrato.

Conforme observado em outros trabalhos,^{59,108} estes sinais interferentes com tempo de retenção próximo ao fluoreto, possivelmente são referentes aos íons formiato ou acetato, provenientes do elevado teor de carbono presente nas soluções após a extração.

⁵⁹ Souza, J. P. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.

¹⁰⁸ Nascimento, M. S. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

Por outro lado, esta interferência não foi observada nas soluções do branco quando H₂O, NH₄OH ou TMAH foram utilizados para a extração em ambas temperaturas avaliadas (90 e 270 °C). Cabe comentar também que esta interferência na determinação de fluoreto por IC foi observada para as amostras em todas as condições avaliadas no método de MAE-SRC. Adicionalmente, foram observadas interferências na determinação de fluoreto por ISE, impossibilitando a determinação de F no solo “A1”.

Os resultados obtidos para a concentração de Cl, Br, I e C na amostra “A1”, após a avaliação dos diferentes tempos de aquecimento e soluções extratoras podem ser observados na Figura 47. Cabe mencionar que os resultados obtidos após a decomposição das amostras por MIC foram utilizados como valores de referência para a otimização e avaliação da exatidão do método de MAE-SRC.

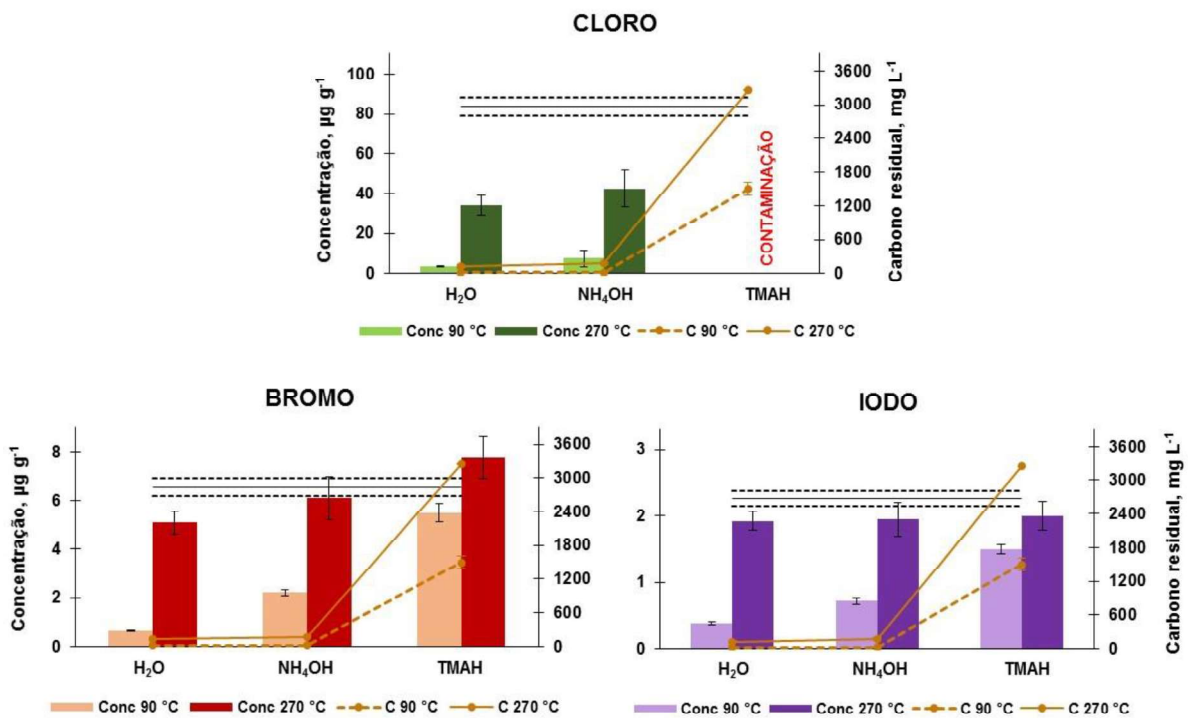


Figura 47. Influência da temperatura e da solução extratora na concentração dos halogênios obtida após a extração do solo “A1” por MAE-SRC (média ± desvio padrão, n = 3). As linhas pretas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão da concentração dos halogênios, respectivamente, obtidos por MIC (n = 3). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 47, foi observado que concentrações inferiores foram obtidas para Cl quando foram utilizadas soluções extratoras de água ou NH_4OH 100 mmol L^{-1} , em ambas temperaturas avaliadas. Mesmo quando a extração foi feita em temperatura elevada ($270 \text{ }^\circ\text{C}$), foram obtidas concordâncias inferiores a 50% para Cl com uso destas soluções. Adicionalmente, foram observadas elevadas contaminações para Cl quando a solução de TMAH foi utilizada, correspondendo a cerca de $1700 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cl nas soluções dos brancos. Esta contaminação impossibilitou a determinação de Cl no solo "A1" com uso do TMAH. Com relação a Br e I, na temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, foi observado um aumento gradual na concentração destes analitos quando as soluções extratoras de água, NH_4OH 100 mmol L^{-1} e TMAH 100 mmol L^{-1} foram utilizadas. Porém, foram observadas concentrações inferiores e diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) com relação aos valores de referência com uso das três soluções avaliadas na extração feita à $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesta temperatura, mesmo quando foi utilizada a solução de TMAH (que apresentou maior eficiência de extração), concordâncias inferiores a 84 e 66% foram obtidas para Br e I, respectivamente. Por outro lado, as eficiências de extração foram aumentadas de forma significativa quando a extração foi efetuada utilizando temperatura de $270 \text{ }^\circ\text{C}$ ao invés de $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Mesmo assim, com uso de água como solução extratora nesta temperatura ($270 \text{ }^\circ\text{C}$), foram observadas concentrações inferiores e diferenças significativas para Br e I (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) em comparação com os resultados obtidos por MIC. Por outro lado, quando as soluções de NH_4OH e TMAH foram utilizadas para extração à $270 \text{ }^\circ\text{C}$, não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) em comparação com os valores de referência (MIC), porém foram obtidos maiores RSDs (na faixa de 11 a 15%).

Através da determinação do C residual após MAE-SRC, foi observado que os resultados foram diferentes em função da solução extratora utilizada. Os valores de C foram inferiores a 25 mg L^{-1} de C quando H_2O e NH_4OH 100 mmol L^{-1} foram utilizados como soluções extratoras. Por outro lado, quando a extração foi feita com uso da solução de TMAH 100 mmol L^{-1} , nas temperaturas de 90 e $270 \text{ }^\circ\text{C}$, os valores obtidos foram de 1500 e 3200 mg L^{-1} de C, respectivamente. Este resultado superior para o C residual pode ser explicado pela presença de C na estrutura do TMAH ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$), o qual permaneceu em solução (não sendo decomposto), aumentando a concentração de C nos extratos obtidos. Pode ser observado também que, quando a extração foi

feita com TMAH na temperatura de 270 °C, ocorreu um aumento do C residual quando comparado com a extração feita à 90 °C. Este fato pode ser explicado pela solubilização de moléculas orgânicas presentes nos solos, quando o TMAH é utilizado em temperaturas elevadas (na faixa de 250 a 300 °C).¹⁰⁹

Após a otimização do método de MAE-SRC para a extração dos halogênios do solo "A1" (teor de matéria orgânica inferior a 10%), o uso de 10 mL de NH₄OH 100 mmol L⁻¹ e 15 min de aquecimento na temperatura de 270 °C foram considerados como mais adequados para a extração de Br e I dos outros solos do grupo "A", uma vez que não foram obtidos resultados adequados para Cl nas condições avaliadas. Visto que foram obtidos resultados semelhantes para a extração com uso das soluções de NH₄OH e TMAH, a escolha da solução de NH₄OH é justificada pela menor toxicidade, maior facilidade no manuseio e os menores teores de C nos extratos.

4.2.4.2 Solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%)

Para a otimização dos parâmetros do método de MAE-SRC para os solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%), os experimentos foram feitos com uso de, aproximadamente, 100 mg do solo "B3" e 10 mL de solução extratora de (H₂O, NH₄OH 100 mmol L⁻¹ ou TMAH 100 mmol L⁻¹). O tempo de aquecimento foi fixado em 15 min e foi feita a avaliação da temperatura de aquecimento (90 e 270 °C) com uso das soluções avaliadas. O aspecto das soluções obtidas após a extração por MAE-SRC do solo "B3" nas temperaturas de 90 e 270 °C pode ser observado na Figura 48.

¹⁰⁹ Nobrega, J. A. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 465-495.

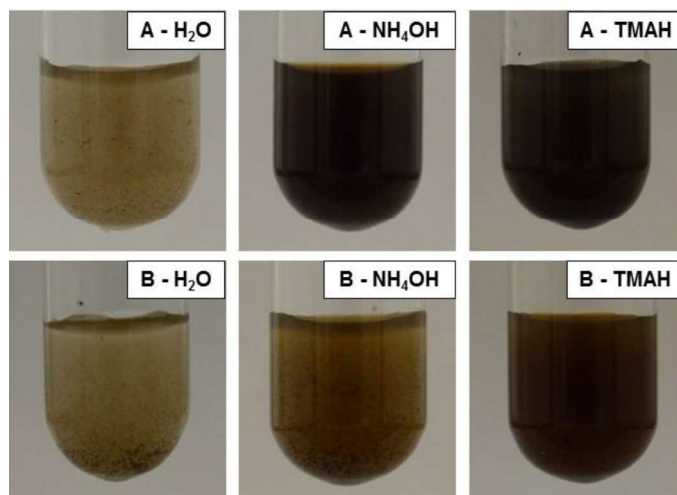


Figura 48. Aspecto das soluções após a extração do solo “B3” por MAE-SRC com uso de diferentes soluções extratoras (H_2O , NH_4OH 100 mmol L^{-1} e TMAH 100 mmol L^{-1}) nas temperaturas de A) $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e B) $270 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pode ser observado que as soluções obtidas após a extração do solo “B3” por MAE-SRC apresentaram aspecto extremamente escuro, principalmente quando as soluções de NH_4OH e TMAH foram utilizadas. Além disso, este aspecto escuro foi mais intenso quando comparado ao aspecto observado após a extração do solo “A1” (item 4.2.4.1 – Figura 45). Este fato pode ser explicado pela maior quantidade de matéria orgânica presente no solo “B3” (cerca de 50%) quando comparado ao solo “A1” (inferior a 10%). Após a filtração dos extratos, a determinação dos analitos foi feita por IC e ICP-MS. De forma semelhante ao que ocorreu com o solo “A1”, foi observada a presença de interferência na determinação do fluoreto por IC após a extração com uso das soluções extratoras e das temperaturas avaliadas. Adicionalmente, foram observadas interferências na determinação de fluoreto por ISE, impossibilitando a determinação de F no solo “B3”. Os resultados obtidos para a determinação dos halogênios (Cl, Br e I) e de C após a extração do solo “B3” por MAE-SRC estão mostrados na Figura 49.

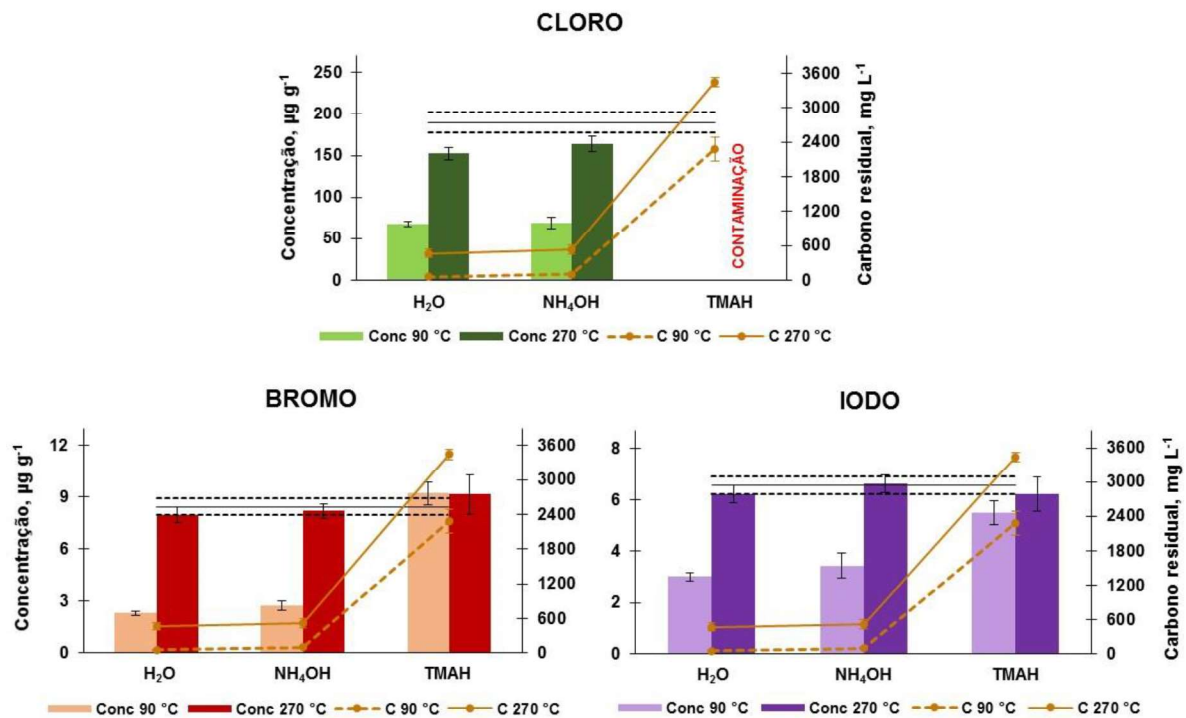


Figura 49. Influência da temperatura e da solução extratora na concentração dos halogênios obtida após a extração do solo “B3” por MAE-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas pretas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão da concentração dos halogênios, respectivamente, obtidos por MIC ($n = 3$). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 49, as concordâncias obtidas para Cl em comparação com os resultados de referência (MIC) não foram adequadas para as condições avaliadas. Entretanto, foi possível observar que para o solo “B3”, na temperatura de 270 °C, resultados superiores foram obtidos para Cl com uso de H₂O ou NH₄OH, em comparação com os resultados obtidos após a extração do solo “A1” (solo mais inorgânico) por MAE-SRC, nas mesmas condições utilizadas. Uma vez que o solo “B3” apresenta maior teor de matéria orgânica e que, no solo “A1” os analitos podem estar associados à fração inorgânica (presente em maior quantidade), a extração dos halogênios de solos mais orgânicos pode ser facilitada. Com relação a eficiência de extração para Br na temperatura de 90 °C, concordâncias adequadas foram obtidas em comparação com os resultados de referência (MIC) somente quando TMAH foi utilizado como solução extratora. Porém, quando a extração foi feita na temperatura de 270 °C não foram observadas diferenças significativas para Br e I (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) com relação aos

resultados obtidos por MIC, para as três soluções extratoras avaliadas (H_2O , NH_4OH 100 mmol L^{-1} e TMAH 100 mmol L^{-1}).

Após a determinação de C nos extratos obtidos do solo “B3”, foi observado que os resultados foram superiores aos obtidos após a extração do solo “A1”, para as soluções extratoras e as temperaturas avaliadas. Nas extrações feitas com H_2O e NH_4OH , os resultados obtidos para C foram muito semelhantes entre si, quando a temperatura de $270 \text{ }^\circ\text{C}$ foi utilizada. Nesta temperatura, os valores de C foram de, aproximadamente, 500 mg L^{-1} , quando H_2O e NH_4OH foram utilizados. Por outro lado, na extração feita à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, o resultado de C obtido para a extração com NH_4OH foi o dobro do observado com o uso de H_2O como solução extratora (aproximadamente, 100 e 50 mg L^{-1} , respectivamente), mas inferior ao valor obtido na temperatura de $270 \text{ }^\circ\text{C}$. Conforme esperado, os resultados de C obtidos após a extração com uso da solução de TMAH foram superiores, aproximadamente, 2300 e 3400 mg L^{-1} , para as temperaturas de 90 e $270 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Após estes ensaios, foi possível observar que a condição mais adequada para a extração dos halogênios do solo “B3” pelo método de MAE-SRC foi com uso de 10 mL de solução extratora de NH_4OH 100 mmol L^{-1} e temperatura de aquecimento de $270 \text{ }^\circ\text{C}$. Nestas condições, concordâncias adequadas foram obtidas para Br e I em relação aos resultados obtidos após a decomposição do solo por MIC e, para Cl, resultado mais próximos dos valores de referência foram obtidos. Assim, estas condições foram escolhidas para a extração dos outros solos contendo teor intermediário de matéria orgânica, os solos do grupo “B”.

4.2.4.3 Solos contendo elevado teor de matéria orgânica (superior a 95%)

Para os ensaios utilizando o solo “C2”, aproximadamente, 25 mg de solo foram pesados e submetidos a extração por MAE-SRC. Como solução extratora, foram utilizados 10 mL de H_2O , NH_4OH 100 mmol L^{-1} e TMAH 100 mmol L^{-1} e o aquecimento foi feito nas temperaturas de 90 e $270 \text{ }^\circ\text{C}$, com tempo de permanência de 15 min . Na Figura 50 pode ser observado o aspecto das soluções obtidas após a extração do solo “C2” por MAE-SRC.

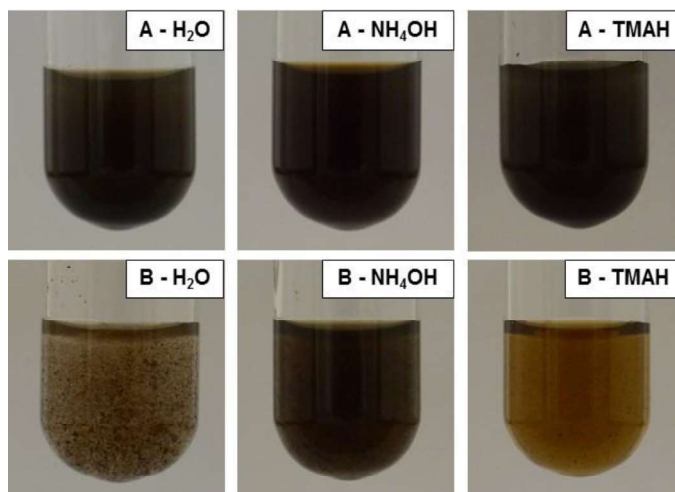


Figura 50. Aspecto das soluções após a extração do solo “C2” por MAE-SRC com uso de diferentes soluções extratoras (H₂O, NH₄OH 100 mmol L⁻¹ e TMAH 100 mmol L⁻¹) nas temperaturas de A) 90 °C e B) 270 °C.

Da mesma forma que o observado para o solo “B3”, as soluções obtidas após a extração do solo “C2” por MAE-SRC apresentaram aspecto escuro, até mesmo quando H₂O foi utilizada como solução extratora na temperatura de 90 °C. Após a filtração dos extratos, a determinação dos analitos foi feita por IC e ICP-MS. Da mesma forma que o observado para os outros solos, após a extração do solo “C2” foi observada interferência no perfil do sinal do fluoreto por IC, o que impossibilitou a determinação do analito. Os resultados obtidos para Cl, Br, I e C utilizando H₂O, NH₄OH 100 mmol L⁻¹ e TMAH 100 mmol L⁻¹ como solução extratora, nas temperaturas de 90 e 270 °C, estão mostrados na Figura 51.

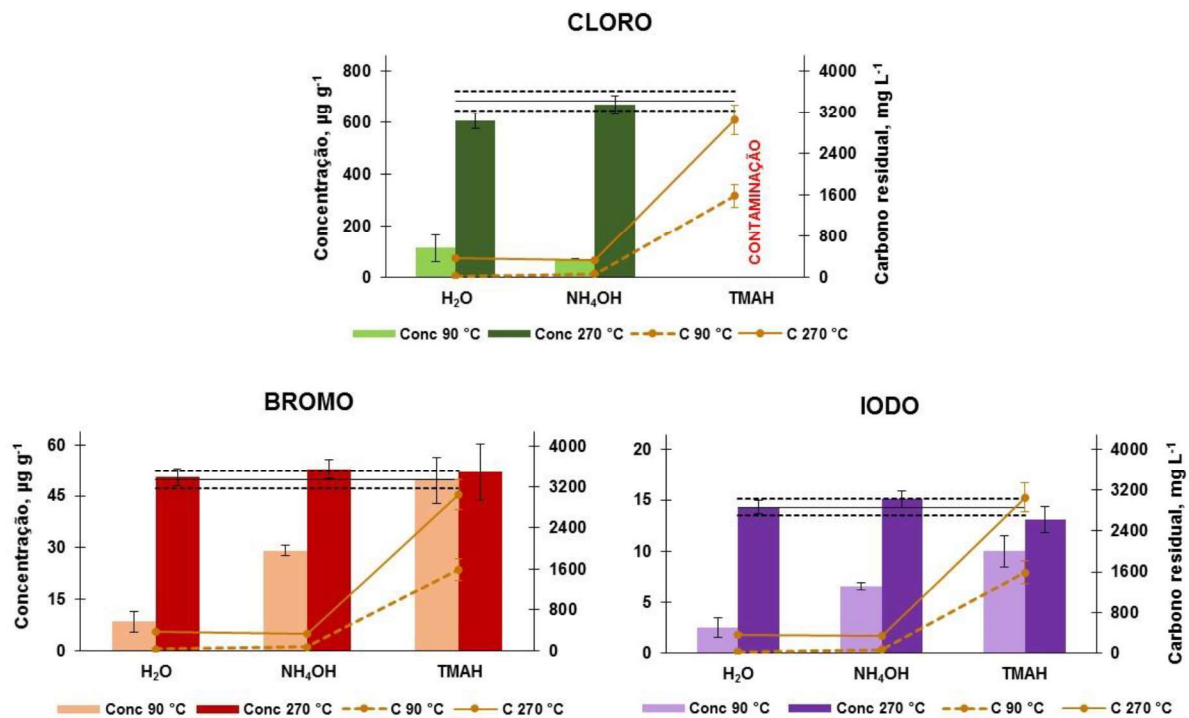


Figura 51. Influência da temperatura e da solução extratora na concentração dos halogênios obtida após a extração do solo “C2” por MAE-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$). As linhas pretas contínuas e tracejadas representam a média e o desvio padrão da concentração dos halogênios, respectivamente, obtidos por MIC ($n = 3$). Resultados obtidos por IC (Cl) e ICP-MS (Br e I).

Ao contrário dos resultados obtidos para os solos “A1” e “B3” (ambos mais inorgânicos que o solo “C2”), foram obtidas concordâncias adequadas para Cl (cerca de 99%) com relação aos resultados obtidos por MIC, após a extração do solo “C2” com uso da solução de NH₄OH e aquecimento à 270 °C. Este resultado confirma o que foi mencionado anteriormente que, quanto maior o teor orgânico do solo, mais facilmente o analito pode ser extraído da matriz. Com relação a Br e I, foram observados resultados semelhantes aos obtidos para o solo “B3” para o solo “C2”. Neste sentido, para as extrações feitas na temperatura de 90 °C, somente foi obtida eficiência de extração adequada para Br e quando a solução de TMAH foi utilizada. Adicionalmente, quando a extração foi feita na temperatura de 270 °C, não foram observadas diferenças significativas para Br e I (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) com relação aos resultados de referência (MIC), com uso das soluções extratoras avaliadas (H₂O, NH₄OH 100 mmol L⁻¹ e TMAH 100 mmol L⁻¹).

Após a extração do solo “C2” pelo método MAE-SRC, foi observado que nas extrações feitas na temperatura de 270 °C com uso de H₂O, NH₄OH e TMAH, os resultados obtidos para C foram de 350, 370 e 3000 mg L⁻¹ de C, respectivamente. A concentração máxima obtida para C quando TMAH foi utilizado como solução extratora à 270 °C foi inferior à concentração máxima observada quando esta solução foi utilizada para a extração dos solos “A1” e “B3” na mesma temperatura. Este fato pode ser explicado pela menor massa do solo “C2” submetida à extração (25 mg) em relação aos outros solos (100 mg dos solos “A1” e “B3”).

Após a etapa de determinação dos analitos nas diferentes soluções extradoras, a condição selecionada como mais adequada para a extração dos outros solos do grupo “C” por MAE-SRC foi a mesma utilizada para os solos dos outros grupos (“A” e “B”), ou seja, o uso de 10 mL de NH₄OH 100 mmol L⁻¹ como solução extratora e aquecimento por 15 min na temperatura de 270 °C. Cabe destacar que, nestas condições, o pH obtido após a extração (previamente a aferição) variou de 7 a 10 para os três solos avaliados.

4.2.4.4 Avaliação da exatidão do método de MAE-SRC

A exatidão do método de MAE-SRC também foi avaliada utilizando o CRM de carvão (NIST 1632c – *coal bituminous*) o qual contém valores certificados para F, Cl e Br e teor de cinzas de 7,16%. As condições de extração utilizadas foram aquelas otimizadas para a extração do solo “C2” (teor orgânico superior a 95%). Para tanto, 25 mg do CRM foram submetidos à extração pelo método de MAE-SRC utilizando 10 mL de NH₄OH 100 mmol L⁻¹ como solução extratora e aquecimento por 15 min (rampa de 20 min) a 270 °C. A determinação dos analitos foi feita por IC (Cl) e ICP-MS (Br). Os resultados obtidos após a extração do CRM pelo método de MAE-SRC estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos para a concentração de halogênios no CRM de carvão após extração pelo método de MAE-SRC (média \pm desvio padrão, $n = 3$).

Elemento	NIST 1632c (carvão)	
	Certificado	Encontrado
F ^a	72,7 \pm 6,8	-
Cl ^a	1139 \pm 41	883 \pm 25
Br ^b	18,7 \pm 0,4	15,2 \pm 0,3

^a Determinação por IC; ^b determinação por ICP-MS.

É possível observar que resultados inferiores foram obtidos para Cl e Br após a extração do CRM pelo método de MAE-SRC, com diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) com relação aos valores certificados. Cabe destacar que a eficiência de extração é extremamente dependente da forma em que os elementos estão ligados à matriz e que o CRM utilizado é de matriz diferente à de solo. Assim, os analitos podem estar associados à matriz de carvão de forma mais estável e por isso, não foram eficientemente extraídos. Sendo assim, o método de MAE-SRC não foi adequado para extração dos halogênios no CRM de carvão. Entretanto, foram obtidos resultados quantitativos após MAE-SRC em comparação com os valores de referência (MIC) para solos contendo teores variados de matéria orgânica.

4.2.5 Determinação de halogênios em solos contendo teores variados de matéria orgânica após diferentes métodos de preparo de amostra

Após a otimização das condições operacionais avaliadas, os métodos de preparo de amostra investigados foram aplicados para a determinação dos halogênios presentes nos outros solos dos grupos “A” (“A2” e “A3”), “B” (“B1” e “B2”) e “C” (“C1” e “C2”). As condições aplicadas para o preparo de cada grupo de solos pelos diferentes métodos avaliados estão mostradas na Tabela 12. Adicionalmente, os resultados obtidos para a determinação dos halogênios por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I) para todos os solos após MIC, QTC-P, MAWD-SRC e MAE-SRC estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 12. Condições operacionais utilizadas nos métodos de preparo de amostra para a determinação de halogênios por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I) nos solos dos grupos “A”, “B” e “C”. MO: teor de matéria orgânica (%).

Preparo de amostra	Parâmetro	Solos		
		Grupo “A” (MO < 10%)	“Grupo “B” (MO ≈ 50%)	Grupo “C” (MO > 95%)
MIC	Amostra	100 mg solo + 400 mg celulose	100 mg solo + 400 mg celulose	100 mg solo
	Solução	6 mL, NH ₄ OH 100 mmol L ⁻¹	6 mL, NH ₄ OH 25 mmol L ⁻¹	6 mL, NH ₄ OH 25 mmol L ⁻¹
	Programa	5 min (1400 W) + 20 min (resfriamento)	5 min (1400 W) + 20 min (resfriamento)	5 min (1400 W) + 20 min (resfriamento)
QTC-P	Amostra	25 mg solo + 200 mg celulose	25 mg solo + 50 mg celulose	25 mg solo
	Solução	6 mL, NH ₄ OH 25 mmol L ⁻¹	6 mL, NH ₄ OH 25 mmol L ⁻¹	6 mL, NH ₄ OH 25 mmol L ⁻¹
	Programa	Combustão + 10 min aquecimento (1100 °C)	Combustão + 10 min aquecimento (1000 °C)	Combustão + 10 min aquecimento (1000 °C)
MAWD-SRC	Amostra	100 mg solo	50 mg solo	25 mg solo
	Solução	5 mL, H ₂ O ₂ 50%	5 mL, H ₂ O ₂ 30%	5 mL, H ₂ O ₂ 50%
	Programa	15 min a 225 °C (20 min rampa) + 40 min (resfriamento)	15 min a 225 °C (20 min rampa) + 40 min (resfriamento)	15 min a 250 °C (20 min rampa) + 40 min (resfriamento)
MAE-SRC	Amostra	100 mg solo	100 mg solo	25 mg solo
	Solução	10 mL, NH ₄ OH 100 mmol L ⁻¹	10 mL, NH ₄ OH 100 mmol L ⁻¹	10 mL, NH ₄ OH 100 mmol L ⁻¹
	Programa	15 min a 270 °C (20 min rampa) + 40 min (resfriamento)	15 min a 270 °C (20 min rampa) + 40 min (resfriamento)	15 min a 270 °C (20 min rampa) + 40 min (resfriamento)

Tabela 13. Resultados obtidos por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I) após os métodos de preparo de amostra avaliados (média \pm desvio padrão, n = 3).

Solo (MO, %) ^a	Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$			
		MIC	QTC-P	MAWD-SRC	MAE-SRC
"A1" (MO = 7,9%)	F	528 \pm 30	496 \pm 25	-	-
	Cl	83,7 \pm 4,6	84,4 \pm 4,2	38,3 \pm 2,7	42,5 \pm 9,2
	Br	6,56 \pm 0,35	6,41 \pm 0,35	6,28 \pm 0,36	6,10 \pm 0,90
	I	2,27 \pm 0,12	2,21 \pm 0,13	2,38 \pm 0,12	1,95 \pm 0,26
"A2" (MO = 8,1%)	F	165 \pm 9	176 \pm 10	-	-
	Cl	126 \pm 7	128 \pm 6	40,7 \pm 4,4	24,1 \pm 2,4
	Br	3,67 \pm 0,44	4,29 \pm 0,46	3,81 \pm 0,51	2,52 \pm 0,22
	I	1,48 \pm 0,24	1,43 \pm 0,25	1,31 \pm 0,17	0,75 \pm 0,05
"A3" (MO = 9,3%)	F	504 \pm 23	505 \pm 27	-	-
	Cl	85,6 \pm 5,9	84,2 \pm 3,9	31,8 \pm 2,4	24,6 \pm 11,1
	Br	6,20 \pm 0,33	6,09 \pm 0,35	5,79 \pm 0,34	5,59 \pm 1,07
	I	2,76 \pm 0,16	2,64 \pm 0,17	2,58 \pm 0,18	2,33 \pm 0,44
"B1" (MO = 47,6%)	F	147 \pm 9	146 \pm 10	-	-
	Cl	230 \pm 12	236 \pm 11	225 \pm 12	188 \pm 47
	Br	5,92 \pm 0,30	6,08 \pm 0,44	5,99 \pm 0,34	5,96 \pm 0,40
	I	2,06 \pm 0,11	2,14 \pm 0,22	2,09 \pm 0,11	1,86 \pm 0,13
"B2" (MO = 48,5%)	F	83,4 \pm 8,0	84,5 \pm 4,9	-	-
	Cl	249 \pm 13	253 \pm 15	232 \pm 14	190 \pm 9
	Br	51,7 \pm 2,5	50,7 \pm 3,0	49,4 \pm 3,7	47,9 \pm 2,9
	I	15,3 \pm 0,9	14,9 \pm 1,0	14,2 \pm 0,7	14,1 \pm 0,8
"B3" (MO = 50,1%)	F	1107 \pm 58	1178 \pm 55	-	-
	Cl	190 \pm 12	198 \pm 11	183 \pm 10	164 \pm 9
	Br	8,45 \pm 0,47	8,67 \pm 0,43	8,43 \pm 0,41	8,18 \pm 0,45
	I	6,55 \pm 0,34	6,47 \pm 0,31	6,25 \pm 0,33	6,61 \pm 0,35
"C1" (MO = 95,3%)	F	< 5*	< 5*	-	-
	Cl	706 \pm 36	688 \pm 36	661 \pm 36	500 \pm 98
	Br	50,7 \pm 2,6	50,9 \pm 2,7	48,0 \pm 2,8	49,0 \pm 7,4
	I	15,1 \pm 0,9	13,8 \pm 0,8	15,5 \pm 0,9	11,8 \pm 1,7
"C2" (MO = 95,3%)	F	< 5*	< 5*	-	-
	Cl	676 \pm 34	663 \pm 44	697 \pm 34	669 \pm 38
	Br	51,4 \pm 2,7	51,1 \pm 2,6	50,0 \pm 2,3	52,9 \pm 2,9
	I	14,2 \pm 0,9	14,4 \pm 1,1	15,2 \pm 0,8	15,1 \pm 0,8
"C3" (MO = 95,5%)	F	< 5*	< 5*	-	-
	Cl	464 \pm 24	450 \pm 21	462 \pm 23	344 \pm 19
	Br	51,4 \pm 2,6	46,8 \pm 2,9	47,1 \pm 2,5	41,7 \pm 8,8
	I	14,7 \pm 1,0	13,8 \pm 0,8	14,3 \pm 0,6	10,4 \pm 2,1

^aMO: matéria orgânica (%); *Limite de quantificação obtido por IC.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 13, pode ser observado que os solos avaliados apresentaram concentrações diferentes para os quatro halogênios determinados. Pode ser observado, também, que para alguns solos de um mesmo grupo, a concentração dos analitos foi semelhante, como pode ser observado para os solos “A1” e “A3” e para os solos “C1” e “C2”. Para os solos contendo teor intermediário de matéria orgânica, cerca de 50% (“B1”, “B2” e “B3”) as concentrações de F, Cl, Br e I variaram entre 80 a 1100, 180 a 230, 6 a 50 e 2 a 15 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Para os três solos contendo teor orgânico maior do que 95% (“C1”, “C2” e “C3”), os resultados obtidos para F ficaram abaixo do LOQ obtido por IC. Porém, foi possível perceber que estes solos apresentaram as maiores concentrações de Cl, Br e I dentre todos os solos avaliados (com exceção do solo “B2” que apresentou concentração equivalente para Br e I).

Após a decomposição dos solos pelos métodos de combustão (MIC e QTC-P), não foram observadas diferenças significativas para F, Cl, Br e I (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) quando todos os solos foram decompostos por estes métodos. Porém, cabe destacar que após a decomposição de duas replicatas do solo “C1” por QTC-P, nas condições otimizadas, foram observados danos ao tubo e a barqueta de quartzo, levando à quebra do sistema, conforme pode ser observado na Figura 52.



Figura 52. Danos no tubo de quartzo após a decomposição do solo “C1” por QTC-P.

Com relação à decomposição por MAWD-SRC dos solos contendo teor de matéria orgânica inferior a 10%, resultados semelhantes aos obtidos para o solo “A1” foram observados após a decomposição dos solos “A2” e “A3” por este método. Neste sentido, não foram obtidos resultados quantitativos para Cl, enquanto que, para Br e

I, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) com relação aos resultados obtidos por MIC e QTC-P. Apesar do método de MAWD-SRC não possibilitar a determinação de F nos solos, não foram observadas diferenças significativas para Cl, Br e I (ANOVA, nível de confiança de 95%), para os solos dos grupos “B” e “C”, quando os resultados obtidos por MAWD-SRC foram comparados aos obtidos por MIC e QTC-P.

Após a extração dos outros solos dos grupos “A” e “B” (“A2”, “A3”, “B1” e “B2”) pelo método de MAE-SRC, resultados semelhantes aos obtidos para os solos utilizados na otimização do método (“A1” e “B3”) foram observados, visto que concentrações inferiores foram obtidas para Cl após a extração dos solos e, exceto para o solo “A2”, resultados quantitativos foram observados para Br e I. Porém, cabe destacar que após a extração dos solos do grupo “C” (“C1” e “C3”), os quais contêm teor de matéria orgânica maior do que 95%, ao contrário do esperado e otimizado para o solo “C2”, diferenças significativas foram observadas para Cl e I (ANOVA, nível de confiança de 95%) com relação aos resultados obtidos pelos outros métodos avaliados. Este resultado pode ser devido aos métodos de extração serem mais influenciados pela forma em que os analitos estão presentes na matriz com relação aos outros métodos de preparo de amostra em que ocorre a oxidação da matéria orgânica.

4.2.6 Considerações finais sobre os métodos de preparo de amostra avaliados

Neste trabalho, quatro métodos de preparo de amostra foram avaliados para a posterior determinação de halogênios em solos contendo teores variados de matéria orgânica. As determinações foram feitas por IC (F e Cl) e ICP-MS (Br e I). Devido à indisponibilidade de CRMs de solos com valores certificados para halogênios, após a otimização do método de MIC, os resultados obtidos foram utilizados como valores de referência para a otimização dos demais métodos de preparo de amostra investigados. Cabe destacar que, neste trabalho, devido à concentração relativamente elevada dos analitos, as otimizações dos métodos de preparo de amostra não foram feitas em função da maior massa de amostra possível de ser decomposta, ao contrário

da maioria dos trabalhos. Apesar da importância deste parâmetro, a problemática da determinação de halogênios em amostras de solos não está relacionada às baixas concentrações dos analitos visto que, normalmente, os halogênios estão presentes em concentrações relativamente elevadas nestas amostras. Neste sentido, o principal desafio é a adequabilidade dos métodos de preparo em preparar a amostra e possibilitar a obtenção de soluções compatíveis com as técnicas geralmente utilizadas para a determinação de halogênios. Portanto, para cada método foram investigados alguns parâmetros, dentre estes pode-se citar o uso de auxiliares de combustão, temperaturas de aquecimento, soluções utilizadas para a retenção dos halogênios, entre outros. Na Tabela 14 foi feita uma comparação de alguns parâmetros operacionais obtidos após a otimização dos métodos de preparo de amostra avaliados para a determinação de halogênios em amostras de solo.

Tabela 14. Comparação de alguns parâmetros dos métodos de preparo de amostra avaliados para a determinação de halogênios em solos.

Parâmetro	MIC	QTC-P	MAWD-SRC	MAE-SRC
Resultados quantitativos:				
Solos grupo "A"	F, Cl, Br e I	F, Cl, Br e I	Br e I	Br e I
Solos grupo "B"	F, Cl, Br e I	F, Cl, Br e I	Cl, Br e I	Br e I
Solos grupo "C"	F, Cl, Br e I	F, Cl, Br e I	Cl, Br e I	Cl, Br e I*
Condições				
	Potência máxima atingida: 1400 W	Potência máxima atingida: 2800 W	Potência máxima atingida: 1500 W	Potência máxima atingida: 1500 W
	Pressão máxima atingida: 80 bar	Pressão atingida: 1 atm (atmosférica)	Pressão máxima atingida: 110 bar	Pressão máxima atingida: 110 bar
	Temperatura máxima atingida: ≈ 1500 °C (combustão)	Temperatura máxima atingida: ≈ 1000 °C (combustão)	Temperatura máxima atingida: 250 °C	Temperatura máxima atingida: 270 °C
	Sistema fechado	Sistema aberto	Sistema fechado	Sistema fechado
Técnica de determinação:				
F e Cl (IC)	F e Cl	F e Cl	Cl	Cl
Br e I (ICP-MS)	Br e I	Br e I	Br e I	Br e I
Custo relativo	Alto	Baixo	Alto	Alto
Nº de etapas envolvidas no preparo das amostras	Elevada	Baixa	Média	Média
Frequência analítica/ciclo de aquecimento	Até 8 decomposições	1 decomposição	Até 15 decomposições	Até 15 extrações
LOQs (µg g⁻¹):				
Solos grupo "A"	F (5); Cl (60); Br (0,5) e I (0,06)	F (20); Cl (75); Br (0,4) e I (0,2)	Br (0,03) e I (0,01)	Br (0,02) e I (0,01)
Solos grupo "B"	F (5); Cl (54); Br (0,3) e I (0,06)	F (20); Cl (23); Br (0,09) e I (0,08)	Cl (22); Br (0,06) e I (0,02)	Br (0,03) e I (0,01)
Solos grupo "C"	F (5); Cl (12); Br (0,2) e I (0,02)	F (20); Cl (21); Br (0,1) e I (0,07)	Cl (59); Br (0,1) e I (0,05)	Cl (14); Br (0,1) e I (0,02)

*Resultados quantitativos para estes analitos foram obtidos apenas para o solo utilizado na otimização do método de MAE-SRC.

Na avaliação dos métodos de preparo de amostra para solos contendo teores variados de matéria orgânica, foi verificado que os métodos de combustão (MIC e QTC-P), que utilizam condições mais drásticas de temperatura, foram mais adequados para a volatilização dos halogênios. De uma forma geral, maiores dificuldades para a liberação dos analitos da matriz foram obtidas para os solos mais inorgânicos (grupo "A"). Para estes solos, os métodos de MIC e QTC-P possibilitaram a volatilização dos quatro halogênios, sendo destaque a volatilização de F destes solos com elevada fração inorgânica. Por outro lado, a liberação de F e Cl da matriz não foi quantitativa para estes solos quando os métodos de MAWD-SRC e MAE-SRC foram utilizados. Adicionalmente, o método de MAE-SRC também não foi adequado para a liberação de Cl da matriz de solos contendo teor intermediário de matéria orgânica (cerca de 50%, solos do grupo "B"), apesar da elevada temperatura utilizada (270 °C), a qual não é possível de ser utilizada na maioria dos fornos de micro-ondas disponíveis. Neste sentido, é importante destacar que o uso do método de MAWD-SRC utilizando H₂O₂ como solução digestora está limitado ao uso de sistemas que suportam elevadas pressões, visto que pressão de até 110 bar foi obtida durante a decomposição dos solos. Por outro lado, não foram obtidas dificuldades significativas na liberação de Br e I de todos os solos avaliados quando os quatro métodos de preparo de amostra foram utilizados.

Quanto a etapa de quantificação, de uma forma geral, todos os métodos investigados foram adequados para a determinação de, pelo menos, três dos halogênios avaliados nas amostras de solos. Enquanto que os métodos de combustão (MIC e QTC-P) permitiram a determinação de todos os halogênios (F, Cl, Br e I) os métodos de MAWD-SRC e MAE-SRC possibilitaram a determinação de Cl, Br e I, mas não de F, visto que interferências foram observadas na determinação deste analito por IC quando as soluções obtidas por estes métodos foram analisadas. Adicionalmente, interferências foram observadas para a determinação de I por ICP-MS nas soluções obtidas após a decomposição dos solos por MAWD-SRC. Porém, ao contrário da determinação de fluoreto por IC, a otimização da solução digestora utilizada possibilitou a quantificação do analito por ICP-MS. Com relação as soluções obtidas por MAE-SRC, é importante ressaltar que, a fim de evitar danos aos equipamento de IC e ICP-MS, uma etapa prévia de filtração das amostras foi necessária devido à presença de sólidos que não decantaram após o repouso das soluções por 24 h. A coloração escura e a elevada viscosidade observada para as

soluções obtidas após a extração dificultou a etapas de aferição e diluição, respectivamente, principalmente quando as soluções de NH_4OH e TMAH foram utilizadas. Assim, estes fatores podem ter contribuído para a obtenção dos maiores RSDs obtidos quando o método de MAE-SRC foi utilizado.

Com relação aos custos envolvidos, os equipamentos necessários para a decomposição dos solos pelo método de QTC-P foram significativamente mais simples e mais baratos quando comparados aos fornos de micro-ondas utilizados para os outros métodos de preparo. Contudo, apesar da maior facilidade observada para a decomposição das amostras por QTC-P, este método apresentou a menor frequência analítica dentre os métodos avaliados. A comparação da frequência analítica foi feita através do número de replicatas possível de ser analisado por cada ciclo de aquecimento, visto que o tempo de aquecimento só foi otimizado para o método de QTC-P.

Por fim, quanto aos LOQs obtidos pelos diferentes métodos de preparo de amostra avaliados, para Cl, Br e I, estes foram calculados pela soma da média e do desvio padrão de 10 replicatas das soluções dos brancos. No caso de F, em que os resultados foram abaixo do LOQ obtido por IC, o LOQ foi calculado a partir da comparação do sinal analítico obtido para a amostra (F em baixa concentração) com o sinal obtido para o branco, estabelecendo assim a concentração mínima em que o analito pode ser quantificado com confiabilidade. Na Tabela 14 é possível observar que para o método de MIC, utilizando as condições otimizadas para cada grupo de solo, com exceção de Cl, os LOQs para F, Br e I foram relativamente baixos. É importante mencionar que para a decomposição dos solos dos grupos "A" e "B" por MIC (contendo, cerca de 8 e 50% de matéria orgânica, respectivamente), 400 mg de celulose microcristalina foram utilizados como auxiliar de combustão para a volatilização quantitativa dos halogênios. Este fato aumentou os valores dos brancos, principalmente para Cl, do método de MIC o que, conseqüentemente, aumentou os LOQs obtidos. Para os solos do grupo "C" (teor de matéria orgânica superior a 95%), o LOQ obtido para Cl foi muito inferior em comparação com os obtidos para os solos dos grupos "A" e "B", uma vez que o uso da celulose não foi necessário para promover a volatilização dos analitos. Apesar do elevado LOQ obtido para Cl para os solos do grupo "A", o método de MIC pode ser considerado adequado para a posterior determinação deste elemento em solos visto que a concentração média mundialmente

observada de Cl nos solos é em torno de $300 \mu\text{g g}^{-1}$.³² Com relação aos LOQs obtidos pelo método de QTC-P, os valores para Cl, Br e I obtidos após decomposição dos solos dos grupos “A” foram superiores aos valores obtidos para os solos do grupo “B” e “C”. Este resultado era esperado visto a necessidade do uso de 200 e 50 mg de celulose para a decomposição dos solos dos grupos “A” e “B”, respectivamente, enquanto que a decomposição dos solos do grupo “C” foi feita na ausência de celulose. Com uso do método de MAWD-SRC pode ser observado que LOQs relativamente baixos foram obtidos, principalmente, para Br e I. Possivelmente, o menor número de etapas e materiais envolvidos para a decomposição dos solos por MAWD-SRC, causou a redução da contaminação dos brancos. Adicionalmente, os valores dos brancos obtidos por MAWD-SRC são referentes somente à solução digestora utilizada, enquanto que os métodos de combustão fazem o uso da celulose microcristalina, o que aumenta os valores dos brancos e contribui para o aumento do LOQ, principalmente para Cl. Pode ser observado na Tabela 14 que o LOQ obtido para Cl nos solos do grupo “B” após o método de MAWD-SRC foi um pouco inferior ao obtido para os solos do grupo “C”, possivelmente devido à concentração da solução digestora usada na decomposição dos solos do grupo “B” ser mais diluída (H_2O_2 30%) e a maior massa de amostra utilizada (50 mg). Quanto aos LOQs obtidos para o método de MAE-SRC, para os solos do grupo “A” o maior valor observado para Br pode ser explicado pelos maiores SDs obtidos, o que contribuiu para o aumento do LOQ do analito. Por outro lado, apesar da necessidade de filtração das amostras após extração por MAE-SRC, os LOQs obtidos para Br e I foram relativamente baixos. Cabe destacar que o método de MAWD-SRC não foi adequado para a posterior determinação de F nos três grupos de solos avaliados, e para Cl nos solos do grupo “A” e assim, os LOQs para estes analitos não estão mostrados na Tabela 14. Da mesma forma, o método de MAE-SRC não foi adequado para a posterior determinação de F nos solos avaliados, assim como de Cl nos solos dos grupos “A” e “B”, e por isso, os valores dos LOQs também não estão mostrados na Tabela 14.

É importante ressaltar que, apesar da avaliação da massa máxima de solo possível de ser decomposta pelos métodos avaliados não ter sido feita, é possível que massas superiores de amostra sejam eficientemente decompostas pelos quatro métodos de preparo de amostra avaliados, diminuindo os LOQs obtidos.

³² Pendias, A. K. Trace Elements in Soils and Plants, 4th ed., Taylor and Francis, New York, 2011.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho foi possível concluir que o conhecimento do teor orgânico presente no solo avaliado é fundamental para a escolha do método de preparo de amostra, bem como das condições, a serem aplicadas para a posterior determinação de halogênios. Neste sentido, foi possível observar que os resultados obtidos foram dependentes da fração inorgânica presente no solo avaliado.

A avaliação de diferentes métodos de preparo de amostra para a posterior determinação de halogênios em solos mostrou que os métodos de combustão são adequados para a decomposição de solos e posterior determinação de F, Cl, Br e I. Para solos contendo teor de matéria orgânica inferior a 10% ou de, aproximadamente, 50%, o uso de um auxiliar de combustão foi necessário para a volatilização quantitativa dos analitos. Nestes métodos, foi possível o uso de soluções diluídas para a retenção dos halogênios minimizando interferências durante a etapa de determinação. Apesar das vantagens do método de MIC, a decomposição de amostras por este método envolve um número maior de etapas quando comparado aos outros métodos avaliados. Neste sentido, o método de decomposição por QTC-P consiste, basicamente na pesagem da amostra e preparo da solução para a absorção dos analitos, porém, este método apresenta baixa frequência analítica, limitando o uso deste método em análises de rotina. Já o método de MAWD-SRC utilizando somente H_2O_2 como solução digestora mostrou-se adequado para a decomposição de solos e posterior determinação de Br e I visto que resultados quantitativos foram obtidos para estes analitos, independentemente do teor orgânico presente nos solos avaliados. Porém, o método de MAWD-SRC não foi adequado para a determinação de Cl em solos com teor inorgânico inferior à 10%, bem como para a determinação de F por IC em todas as amostras avaliadas. Cabe destacar que para o uso do método de MAWD-SRC equipamentos adequados para o uso de altas pressões são necessários, o que reflete em elevados custos. Dentre os métodos de preparo de amostra avaliados, a extração por MAE-SRC apresentou os piores resultados para a quantificação dos halogênios em solos. Com uso deste método, a determinação de F não foi possível e

resultados quantitativos para Cl, Br e I somente foram obtidos para o solo com elevado teor orgânico e utilizado na otimização do método. Além do mais, uma etapa adicional de filtração das amostras foi necessária a fim de evitar danos aos equipamentos utilizados para a determinação dos analitos. Por fim, pode-se concluir que a escolha por um método específico depende de diversos fatores, tais como, o analito a ser determinado, os equipamentos disponíveis no laboratório, a frequência analítica desejada, entre outros.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Conklin, A. R. Introduction to Soil Chemistry, John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.
2. Steinnes, E., Frontasyeva, M. V., Marine gradients of halogens in soil studied by epithermal neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 253 (2002) 173-177.
3. Lag, J., Steinnes, E., Regional distribution of halogens in Norwegian forest soils, *Geoderma* 16 (1976) 317-325.
4. Cortizas, A. M., Vázquez, C. F., Kaal, J., Biester, H., Casais, M. C., Rodríguez, T. T., Lado, L. R., Bromine accumulation in acidic black colluvial soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 174 (2016) 143-155.
5. Takeda, A., Yamasaki, S. I., Tsukada, H., Takaku, Y., Hisamatsu, S. I., Tsuchiya, N., Determination of total contents of bromine, iodine and several trace elements in soil by polarizing energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Soil Science and Plant Nutrition* 57 (2011) 19-28.
6. Mello, P. A., Barin, J. S., Duarte, F. A., Bizzi, C. A., Diehl, L. O., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.
7. Schramel, P., Hasse, S., Iodine determination in biological materials by ICP-MS, *Microchimica Acta* 116 (1994) 205-209.
8. Picoloto, R. S., Wiltsche, H., Knapp, G., Mello, P. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 123-130.
9. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.
10. Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Enders, M. S. P., Moreira, C. M. M., Müller, E. I., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Pyrohydrolysis of carbon nanotubes for Br and I determination by ICP-MS, *Microchemical Journal* 101 (2012) 54-58.
11. Krzyzaniak, S. R., Santos, R. F., Dalla Nora, F. M., Cruz, S. M., Flores, E. M. M., Mello, P. A., Determination of halogens and sulfur in high-purity polyimide by IC after digestion by MIC, *Talanta* 158 (2016) 193-197.
12. Muller, A. L. H., Muller, C. C., Antes, F. G., Barin, J. S., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Muller, E. I., Determination of bromide, chloride, and fluoride in cigarette tobacco

- by ion chromatography after microwave-induced combustion, *Analytical Letters* 45 (2012) 1004-1015.
13. Shtangeeva, I., Niemelä, M., Perämäki, P., Ryumin, A., Timofeev, S., Chukov, S., Kasatkina, G., Phytoextraction of bromine from contaminated soil, *Journal of Geochemical Exploration* (2016) *in press*.
 14. Tagami, K., Uchida, S., Hirai, I., Tsukada, H., Takeda, H., Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition, *Analytica Chimica Acta* 570 (2006) 88-92.
 15. Hofmann, N. R., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Pedrotti, M. F., Dressler, V. L., Determination of halogens in cardboard gaskets using pyrohydrolysis, *Analytical Letters* 49 (2016) 1903-1906.
 16. Miyahara, T., Ogai, F., Kitamura, H., Narita, K., Takino, Y., Toyo'oka, T., Determination of fluorine in organic compounds by potentiometric titration with aluminum chloride solution combined with oxygen flask combustion, *Analytical sciences* 14 (1998) 1145-1147.
 17. Pereira, J. S. F., Moreira, C. M., Albers, C. N., Jacobsen, O. S., Flores, E. M. M., Determination of total organic halogen (TOX) in humic acids after microwave-induced combustion, *Chemosphere* 83 (2011) 281-286.
 18. Flores, E. M. M. Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.
 19. Asplund, G., Grimvall, A., Organohalogens in nature, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 1346-1350.
 20. Zaccone, C., Cocozza, C., Shotyk, W., Miano, T. M., Humic acids role in Br accumulation along two ombrotrophic peat bog profiles, *Geoderma* 146 (2008) 26-31.
 21. Keppler, F., Biester, H., Putschew, A., Silk, P. J., Schöler, H. F., Müller, G., Organoiodine formation during humification in peatlands, *Environmental Chemistry Letters* 1 (2003) 219-223.
 22. Myneni, S. C. B., Formation of stable chlorinated hydrocarbons in weathering plant material, *Science* 295 (2002) 1039-1041.
 23. Leri, A. C., Marcus, M. A., Myneni, S. C. B., X-ray spectromicroscopic investigation of natural organochlorine distribution in weathering plant material, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 5834-5846.
 24. Bastviken, D., Svensson, T., Karlsson, S., Sandén, P., Öberg, G., Temperature sensitivity indicates that chlorination of organic matter in forest soil is primarily biotic, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 3569-3573.

25. Keppler, F., Eiden, R., Niedan, V., Pracht, J., Scholer, H. F., Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter, *Nature* 403 (2000) 298-301.
26. Rhew, R. C., Miller, B. R., Weiss, R. F., Chloroform, carbon tetrachloride and methyl chloroform fluxes in southern California ecosystems, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 7135-7140.
27. Gustavsson, M., Karlsson, S., Öberg, G., Sandén, P., Svensson, T., Valinia, S., Thiry, Y., Bastviken, D., Organic matter chlorination rates in different boreal soils: the role of soil organic matter content, *Environmental Science & Technology* 46 (2012) 1504-1510.
28. Albers, C. N., Laier, T., Jacobsen, O. S., Formation, fate and leaching of chloroform in coniferous forest soils, *Applied Geochemistry* 25 (2010) 1525-1535.
29. Putschew, A., Keppler, F., Jekel, M., Differentiation of the halogen content of peat samples using ion chromatography after combustion (TX/TOX-IC), *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003) 781-785.
30. Albers, C. N., Jacobsen, O. S., Flores, E. M. M., Pereira, J. S. F., Laier, T., Spatial variation in natural formation of chloroform in the soils of four coniferous forests, *Biogeochemistry* 103 (2010) 317-334.
31. Leri, A. C., Myneni, S. C. B., Natural organobromine in terrestrial ecosystems, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77 (2012) 1-10.
32. Pendias, A. K. Trace Elements in Soils and Plants, 4th ed., Taylor and Francis, New York, 2011.
33. Johansson, E., Sandén, P., Öberg, G., Spatial patterns of organic chlorine and chloride in Swedish forest soil, *Chemosphere* 52 (2003) 391-397.
34. Reemtsma, T., Jekel, M., Potential of ethyl acetate in the determination of extractable organic halogens (EOX) from contaminated soil, sediment, and sewage sludge, *Chemosphere* 32 (1996) 815-826.
35. Hjelm, O., Johansson, M. B., Öberg Asolund, G., Organically bound halogens in coniferous forest soil -distribution pattern and evidence of in situ production, *Chemosphere* 30 (1995) 2353-2364.
36. Karunatilake, S., Zhao, Y. Y. S., McLennan, S. M., Skok, J. R., Button, N. E., Does martian soil release reactive halogens to the atmosphere?, *Icarus* 226 (2013) 1438-1446.
37. Arafa, W. M., Badawy, W. M., Fahmi, N. M., Ali, K., Gad, M. S., Dului, O. G., Frontasyeva, M. V., Steinnes, E., Geochemistry of sediments and surface soils from the Nile Delta and lower Nile valley studied by epithermal neutron activation analysis, *Journal of African Earth Sciences* 107 (2015) 57-64.

38. 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.
39. Filby, R. H. International Union of Pure and Applied Chemistry - Neutron activation analysis (technical report), 1995.
40. Krishna, A. K., Mohan, K. R., Satyanarayanan, M., Non-destructive sampling method for environmental and geochemical exploration studies and xrf determination of Cl, F, and Br, *Atomic Spectroscopy* 33 (2012) 108-116.
41. Arruda, M. A. Z. Trends in Sample Preparation, Nova Science Publishers, New York, 2006.
42. Newman, A., A simple apparatus for separating fluorine from aluminosilicates by pyrohydrolysis, *Analyst* 93 (1968) 827-831.
43. 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.
44. Berns, E., Van Der Zwaan, P., The pyrohydrolytic determination of fluoride, *Analytica Chimica Acta* 59 (1972) 293-297.
45. Krug, F. J. Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar, Piracicaba, 2010.
46. Antes, F. G., Duarte, F. A., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro, *Química Nova* 33 (2010) 1130-1134.
47. Nebesar, B., The high-temperature analytical uses of vanadium (V) oxide, *Talanta* 25 (1978) 185-194.
48. Mesko, M. F., Mello, P. A., Bizzi, C. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 398 (2010) 1125-1131.
49. Kundel, M., Thorenz, U. R., Petersen, J. H., Huang, R.-J., Bings, N. H., Hoffmann, T., Application of mass spectrometric techniques for the trace analysis of short-lived iodine-containing volatiles emitted by seaweed, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402 (2012) 3345-3357.
50. Romarís Hortas, V., Moreda Piñeiro, A., Bermejo Barrera, P., Microwave assisted extraction of iodine and bromine from edible seaweed for inductively coupled plasma-mass spectrometry determination, *Talanta* 79 (2009) 947-952.

51. Kole, P. L., Venkatesh, G., Kotecha, J., Sheshala, R., Recent advances in sample preparation techniques for effective bioanalytical methods, *Biomedical Chromatography* 25 (2011) 199-217.
52. Mattos, I. L., Shiraishi, K. A., Braz, A. D., Fernandes, J. R., Peróxido de hidrogênio: importância e determinação, *Química Nova* 26 (2003) 373-380.
53. Oliveira, J. S. S., Picoloto, R. S., Bizzi, C. A., Mello, P. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES, *Talanta* 144 (2015) 1052-1058.
54. Knapp, G., Maichin, B., Fecher, P., Hasse, S., Schramel, P., Iodine determination in biological materials: Options for sample preparation and final determination, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 362 (1998) 508-513.
55. Matusiewicz, H., Barnes, R. M., Tree ring wood analysis after hydrogen peroxide pressure decomposition with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and electrothermal vaporization, *Analytical Chemistry* 57 (1985) 406-411.
56. Alcock, N. W., A hydrogen-peroxide digestion system for tissue trace-metal analysis, *Biological trace element research* 13 (1987) 363-370.
57. Pullanikat, P., Jung, S. J., Yoo, K. S., Jung, K. W., Oxidative degradation of reducing carbohydrates to ammonium formate with H₂O₂ and NH₄OH, *Tetrahedron letters* 51 (2010) 6192-6194.
58. Muller, E. I., Souza, J. P., Muller, C. C., Muller, A. L. H., Mello, P. A., Bizzi, C. A., Microwave-assisted wet digestion with H₂O₂ at high temperature and pressure using single reaction chamber for elemental determination in milk powder by ICP-OES and ICP-MS, *Talanta* 156-157 (2016) 232-238.
59. Souza, J. P., Determinação de halogênios em mel após decomposição com peróxido de hidrogênio em meio alcalino usando sistema de alta pressão, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.
60. Souza, G. B., Carrilho, E. N. V. M., Oliveira, C. V., Nogueira, A. R. A., Nobrega, J. A., Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2195-2201.
61. Gelinas, Y., Iyengar, V. G., Barnes, M. R., Total iodine in nutritional and biological reference materials using neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 362 (1998) 483-488.

62. Gelinas, Y., Krushevska, A., Barnes, R. M., Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP-MS following their combustion within an oxygen stream, *Analytical Chemistry* 70 (1998) 1021-1025.
63. Čápka, V., Bowers, C. P., Narvesen, J. N., Rossi, R. F., Determination of total fluorine in blood at trace concentration levels by the Wickbold decomposition method with direct potentiometric detection, *Talanta* 64 (2004) 869-878.
64. Pereira, L. S. F., Frohlich, A. C., Duarte, F. A., Burrow, R. A., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Determination of halogens and sulfur in pitch from crude oil by plasma-based techniques after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1822-1827.
65. Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimaraes, R. C. L., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.
66. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
67. Picoloto, R. S., Doneda, M., Flores, E. L. M., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Mello, P. A., Simultaneous determination of bromine and iodine in milk powder for adult and infant nutrition by plasma based techniques after digestion using microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 107 (2015) 86-92.
68. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimaraes, R. C. L., Knapp, G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Feasibility of microwave-induced combustion for digestion of crude oil vacuum distillation residue for chlorine determination, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.
69. Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimaraes, R. C. L., Fonseca, T. C. O., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion, *Microchemical Journal* 96 (2010) 4-11.
70. Pereira, J. S. F., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Guimarães, R. C. L., Guarnieri, R. A., Fonseca, T. C. O., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion of crude oil for further rare earth elements determination by USN-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.
71. Pessayre, S., Bacaud, R., Geantet, C., Vrinat, M., Deep hydrodesulfurization of diesel oils. Matrix effect in the analysis of low sulfur diesel oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, *Fuel* 78 (1999) 857-860.

72. Fung, Y. S., Dao, K. L., Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography, *Analytica Chimica Acta* 334 (1996) 51-56.
73. Cruz, S. M., Tirk, P., Dalla Nora, F. M., Schmidt, L., Wiltche, H., Bizzi, C. A., Knapp, G., Flores, E. M. M., Feasibility of sulfur determination in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion using flame retardant, *Fuel* 160 (2015) 108-113.
74. Mello, P. A., Diehl, L. O., Oliveira, J. S. S., Muller, E. I., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Plasma-based determination of inorganic contaminants in waste of electric and electronic equipment after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 95-102.
75. Pereira, R. M., Costa, V. C., Hartwig, C. A., Picoloto, R. S., Flores, E. M. M., Duarte, F. A., Mesko, M. F., Feasibility of halogen determination in noncombustible inorganic matrices by ion chromatography after a novel volatilization method using microwave-induced combustion, *Talanta* 147 (2016) 76-81.
76. Welz, B., Lepri, F. G., Araujo, 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, *Analytica Chimica Acta* 647 (2009) 137-148.
77. Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Spadoa, L. C., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Fluoride determination in carbon nanotubes by ion selective electrode, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 1193-1198.
78. Krenzel 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 699-702.
79. Meyer, V. R. Practical High-Performance Liquid Chromatography, John Wiley & Sons, 1998.
80. Becker, J. S. Inorganic Mass Spectrometry, John Wiley & Sons Ltd, 2007.
81. Bu, X., Wang, T., Hall, G., Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003) 1443-1451.
82. Costa, V. C., Picoloto, R. S., Hartwig, C. A., Mello, P. A., Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Feasibility of ultra-trace determination of bromine and iodine in honey by ICP-MS using high sample mass in microwave-induced combustion, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407 (2015) 7957-7964.
83. Bettinelli, M., Spezia, S., Baroni, U., Bizzarri, G., Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of

- the sample in a microwave oven, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 555-560.
84. Nakazawa, T., Suzuki, D., Sakuma, H., Furuta, N., Comparison of signal enhancement by co-existing carbon and by co-existing bromine in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 1299-1305.
85. Hou, X., Jones, B. T. Inductively Coupled Plasma-optical Emission Spectrometry, John Wiley & Sons Ltd, Winston-Salem, USA, 2000.
86. Itota, T., Carrick, T. E., Rusby, S., Al-Naimi, O. T., Yoshiyama, M., McCabe, J. F., Determination of fluoride ions released from resin-based dental materials using ion-selective electrode and ion chromatograph, *Journal of Dentistry* 32 (2004) 117-122.
87. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2216-98, Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils, 1998.
88. United States Environmental Protection Agency, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, 3052, 1996.
89. Pereira, L. S. F., Iop, G. D., Flores, E. M. M., Burrow, R. A., Mello, P. A., Duarte, F. A., Strategies for the determination of trace and toxic elements in pitch: Evaluation of combustion and wet digestion methods for sample preparation, *Fuel* 163 (2016) 175-179.
90. Cruz, S. M., Schmidt, L., Dalla Nora, F. M., Pedrotti, M. F., Bizzi, C. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion method for the determination of trace and ultratrace element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS, *Microchemical Journal* 123 (2015) 28-32.
91. Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Diehl, L. O., Bizzi, C. A., Flores, E. M. M., Comparison of sample digestion techniques for the determination of trace and residual catalyst metal content in single-wall carbon nanotubes by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 89-94.
92. Pereira, L. S. F., Pedrotti, M. F., Miceli, T. M., Pereira, J. S. F., Flores, E. M. M., Determination of elemental impurities in poly(vinyl chloride) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 152 (2016) 371-377.
93. Pereira, J. S. F., Knorr, C. L., Pereira, L. S. F., Moraes, D. P., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Knapp, G., Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1849-1857.
94. Moraes, D. P., Mesko, M. F., Mello, P. A., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

95. Antes, F. G., Duarte, F. A., Mesko, M. F., Nunes, M. A. G., Pereira, V. A., Müller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion, *Talanta* 83 (2010) 364-369.
96. Maciel, J. V., Knorr, C. L., Flores, E. M. M., Müller, E. I., Mesko, M. F., Primel, E. G., Duarte, F. A., Feasibility of microwave-induced combustion for trace element determination in *Engraulis anchoita* by ICP-MS, *Food Chemistry* 145 (2014) 927-931.
97. Carmarillo, A. E., Flores, H., Determination of the energies of combustion and enthalpies of formation of nitrobenzenesulfonamides by rotating-bomb combustion calorimetry, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 42 (2010) 425-428.
98. Bech, N., Jensen, P. A., Dam-Johansen, K., Determining the elemental composition of fuels by bomb calorimetry and the inverse correlation of HHV with elemental composition, *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 534-537.
99. Shen, J., Zhu, S., Liu, X., Zhang, H., Tan, J., Measurement of heating value of rice husk by using oxygen bomb calorimeter with benzoic acid as combustion adjuvant, *Energy Procedia* 17, Part A (2012) 208-213.
100. Suslova, E. V., Maslakov, K. I., Savilov, S. V., Ivanov, A. S., Lu, L., Lunin, V. V., Study of nitrogen-doped carbon nanomaterials by bomb calorimetry, *Carbon* 102 (2016) 506-512.
101. Atkins, P. W., Paula, J. Físico Química - Volume 1, nona ed., NTC, São Paulo, 2012.
102. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.
103. <https://www.heraeus.com>, acessado em: 11/06/2016.
104. UltraWAVE Service Manual MA157-001, Milestone Srl, Sorisole, Italy, 2014.
105. Wiltsche, H., Winkler, M., Tirk, P., Matrix effects of carbon and bromine in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2223-2234.
106. Grindlay, G., Mora, J., Loos Vollebregt, M., Vanhaecke, F., A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 42-49.
107. Fecher, P. A., Nagengast, A., Trace analysis in high matrix aqueous solutions using helium microwave induced plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 1021-1027.
108. Nascimento, M. S., Avaliação de métodos de preparo de amostras para a determinação de halogênios em plantas medicinais, Dissertação de Mestrado,

Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

109. Nobrega, J. A., Santos, M. C., de Sousa, R. A., Cadore, S., Barnes, R. M., Tatro, M., Sample preparation in alkaline media, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 465-495.