

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

**COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS:
UM NOVO MÉTODO PARA A VOLATILIZAÇÃO
DE CLORO E FLÚOR EM CIMENTO**

Rodrigo Mendes Pereira

PELOTAS, 2014.

Rodrigo Mendes Pereira

**COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS:
UM NOVO MÉTODO PARA A VOLATILIZAÇÃO
DE CLORO E FLÚOR EM CIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química (Área: Química Analítica).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Márcia Foster Mesko

PELOTAS, 2014.

Rodrigo Mendes Pereira

Combustão iniciada por micro-ondas:
um novo método para a volatilização de cloro e flúor em cimento

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas.

Banca examinadora:

.....
Prof.^a Dr.^a Márcia Foster Mesko (Orientadora)

.....
Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes – UFRGS

.....
Prof.^a Dr.^a Emilene Mendes Becker – UFRGS

Dedico este trabalho aos meus pais,
José e Rosa, pelos ensinamentos,
pela confiança e amizade e por tudo
que tenho hoje. E a minha
companheira Bianca, pela paciência,
parceria e apoio nos momentos
difíceis.

AGRADECIMENTOS

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

À Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da bolsa de mestrado.

À Prof.^a Dr.^a Márcia Foster Mesko, pela oportunidade a mim concedida de poder fazer parte de um grande grupo de pesquisa e de poder crescer profissionalmente ao lado de pessoas excepcionais. Além disso, agradeço pelo apoio e incentivo nos momentos difíceis, pela orientação, paciência, amizade e coragem por ter enfrentado todas as dificuldades para que eu obtivesse êxito.

Ao Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes pelas valiosas sugestões e pela participação na banca examinadora.

À Prof. Dr.^a Emilene Mendes Becker pela amizade, pela participação na banca examinadora e pelas sugestões feitas para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, coordenador do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais LAQIA (UFSM), pelo apoio fornecido para a execução de alguns experimentos, disponibilizando laboratórios, equipamentos e pessoal qualificado. Ainda, aos integrantes do LAQIA, em especial à Rochele Sogari Picoloto, pela realização de experimentos de grande relevância neste trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Controle de Contaminantes em Biomateriais (UFPel), Carla Hartwig, Diogo Novo, Filipe Rondan, Gilberto Coelho Junior, Isis Toralles, Marcelo Crizel, Natanael Pires, Thais Mazzetti e Vanize da Costa pela amizade, colaboração e apoio prestados durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Djanira, secretária do PPGQ, pelo sempre dedicado auxílio.

Agradeço ainda a minha família, em especial aos meus pais, José Francisco Pereira e Rosa Cirlene Mendes Pereira por toda a compreensão, apoio, incentivo e carinho; aos meus tios Paulo Roberto Pereira (famoso *Tio Paulinho*) e Nora Nei da Silva Pereira pela grande paciência, além do incentivo, da parceria, fora as incansáveis caronas, os aluguéis de automóveis e toda a

grande ajuda que tive para que pudesse desenvolver este trabalho. A minha companheira Bianca Alves Lehmann pelo carinho, apoio, incentivo, amizade, companhia, compreensão e paciência. Também agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

*“A nossa maior glória não reside no
fato de nunca cairmos, mas sim em
levantarmo-nos sempre depois de
cada queda.”*

(Confúcio)

RESUMO

Título: Combustão Iniciada por Micro-ondas: um novo método para a volatilização de Cloro e Flúor em cimento

Autor: Rodrigo Mendes Pereira

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Márcia Foster Mesko

Um novo método para a determinação simultânea de cloro e flúor por cromatografia de íons (IC) em cimento Portland foi desenvolvido a partir da volatilização desses analitos através da combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC). Diversos parâmetros foram otimizados, como o uso de um auxiliar de volatilização (celulose microcristalina ou grafite), a forma de manipulação das amostras (comprimidos ou envoltas por filmes de polietileno), a relação entre a massa de amostra e o auxiliar de volatilização, a solução absorvedora (H_2O ou NH_4OH 10, 25, 50, 100, 150 ou 200 mmol l^{-1}) e ainda, a aplicação de uma etapa de refluxo (5 ou 10 min.). Adicionalmente, o preparo da amostra por extração assistida por radiação micro-ondas (MW-AE) empregando diversas soluções extratoras (H_2O , NH_4OH 50 ou 100 mmol l^{-1} , ou HNO_3 6 mol l^{-1}) também foi avaliado visando à determinação desses analitos por IC. A potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE) foi avaliada como alternativa à determinação dos analitos. Além disso, Cl foi determinado pelo método de referência C114-13 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Os resultados obtidos após MW-AE foram concordantes (aproximadamente 90%) com o método de referência para Cl, enquanto que F não pôde ser determinado nas amostras oriundas das extrações, devido às baixas concentrações extraídas (inferiores ao limite de detecção $LOD = 35,9 \text{ mg kg}^{-1}$). Todavia, por meio da volatilização por MIC utilizando a relação de 300 mg de celulose e 100 mg de amostra, envoltas em filme de polietileno, foram obtidas concordâncias para Cl acima de 90% com o método de referência e entre 98 e 103% com os valores informados para Cl nos materiais de referência certificados (CRMs) FLX-CRM 101 (*Cement*) e PACS-2 (*Sediment Marine*). Para F, devido a ausência de um CRM de matriz semelhante com valores informados ou certificados para esse elemento, foram realizados ensaios de recuperação, misturando o CRM NIST 1566a (*Oyster Tissue*) ao cimento, nos quais foram obtidas recuperações em torno de 96%. Estes resultados foram obtidos utilizando 6 ml de água ultrapura como solução absorvedora na MIC e 5 min de refluxo. Os limites de detecção de Cl e F para o método proposto se mostraram adequados, sendo de $99,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e $17,7 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. O desvio padrão relativo do método desenvolvido, para ambos os analitos, foi sempre inferior a 7%.

Palavras-chave: Cimento Portland. Cloro. Flúor. Volatilização. Combustão Iniciada por Micro-ondas.

ABSTRACT

Title: Microwave-Induced Combustion: A New Method for Volatilization of Chlorine and Fluorine in Cement

Author: Rodrigo Mendes Pereira

Supervisor: Dr. Márcia Foster Mesko

A new method for simultaneous determination of chlorine and fluorine by ion chromatography (IC) in Cement Portland was developed by volatilization of these analytes through the microwave-induced combustion (MIC). Several parameters were optimized, such as the use of an auxiliary volatilization (microcrystalline cellulose or graphite), the form of manipulation of the samples (pellets or wrapped in polyethylene film), the relation between the sample mass and the auxiliary volatilization, the absorption solution (H_2O or NH_4OH 10, 25, 50, 100, 150 or 200 mmol l^{-1}) and also a reflux step of 5 or 10 min.. Additionally, microwave assisted extraction (MW-AE), with extracting solutions as H_2O , NH_4OH 50 or 100 mmol l^{-1} or HNO_3 6 mol l^{-1} was also evaluated and the analytes were also determined by IC. The potentiometry with ion selective electrode (ISE) was evaluated as an alternative method for determination of the analytes. Furthermore, Cl was also determined by the reference method C114-13 of American Society for Testing and Materials (ASTM). The results obtained after MW-AE were in agreement (around 90%) with the reference method for Cl, while F could not be determined in samples from the extractions, due to low concentrations extracted (lower than limit of detection, $\text{LOD} = 35.9 \text{ mg kg}^{-1}$). However, through the volatilization by MIC using the relation of 300 mg cellulose and 100 mg of sample, wrapped in polyethylene film, were obtained agreement higher than 90% for Cl with the reference method (ASTM), and between 98 and 103% with the reference values for Cl in certified reference materials (CRMs) FLX-CRM 101 (*Cement*) and PACS-2 (*Sediment Marine*). For F, due to absence of a CRM with similar matrix and with reported values for this element, were performed spike recoveries, as a mixture of CRM NIST (Oyster Tissue) with cement samples, and the recoveries were around of 96%. These results were obtained using 6 ml of ultrapure water as absorbing solution with 5 min of reflux step. The LOD of Cl and F in the proposed method was 99.1 mg kg^{-1} and 17.7 mg kg^{-1} , respectively. The relative standard deviation in the developed method, for both analytes, was always less than 7%.

Key words: Cement Portland. Chlorine. Fluorine. Volatilization. Microwave-Induced Combustion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Produção anual de cimento Portland no Brasil nos anos de 1970 a 2012	5
Figura 2.	Esquema do processo de fabricação do cimento Portland (adaptada de KIHARA, 1995).....	6
Figura 3.	Fluxograma do processo de fabricação do cimento.....	7
Figura 4.	Processo de corrosão do concreto armado (adaptada de BROOMFIELD, 2007).	13
Figura 5.	Esquema do processo de deterioração do concreto armado por carbonatação (adaptada de COUTINHO, 2005).	15
Figura 6.	Diferentes processos de corrosão das estruturas de concreto armado (adaptada de CASCUDO, 1997).	16
Figura 7.	Mecanismo de absorção capilar.....	17
Figura 8.	Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por micro-ondas (adaptada de MESKO, 2008).	31
Figura 9.	Equipamento utilizado para o preparo das amostras de cimento Portland: A) Forno de micro-ondas Multiwave 3000® e B) rotor equipado com oito frascos.....	39
Figura 10.	Frascos utilizados nos procedimentos que empregam a radiação micro-ondas: A) frasco de quartzo utilizado na volatilização por MIC e B) frasco de PTFE utilizado na MW-AE	40
Figura 11.	Invólucro e comprimido da amostra de cimento misturado com: A) grafite; B) celulose microcristalina.....	48
Figura 12.	Avaliação da massa de cimento e de celulose microcristalina na volatilização de Cl e F da amostra CP-1A: 200 mg de celulose; 300 mg de celulose; 400 mg de celulose; 500 mg de celulose; 600 mg de celulose.	60
Figura 13.	Aspecto da solução obtida após o procedimento de volatilização por MIC de 100 mg amostra de cimento misturadas a 400 mg grafite.	62
Figura 14.	Volatilização de F e Cl a partir de 100 mg de cimento misturado à 300 mg de celulose como auxiliar de volatilização: A) Aspecto da	

solução após a combustão; B) Resíduo de cimento após a combustão.....	63
Figura 15. Pressão máxima atingida durante o procedimento de volatilização por MIC para a mistura de 100 g de cimento com diferentes massas de celulose microcristalina. Pressão inicial de 20 bar de oxigênio (n=3).....	64
Figura 16. Interferência na determinação de cloretos por IC: A ₀) Branco da amostra CP-1A absorvido em NH ₄ OH 50 mmol l ⁻¹ ; A ₁) Amostra CP-1A absorvido em NH ₄ OH 50 mmol l ⁻¹ ; B ₀) Branco da curva em NH ₄ OH 5 mmol l ⁻¹ ; B ₁) Padrão de 0,25 mg l ⁻¹ de Cl e F em NH ₄ OH 5 mmol l ⁻¹	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais constituintes do clínquer	8
Tabela 2.	Principais tipos de cimento Portland	9
Tabela 3.	Limites máximos permitidos para cloretos totais em concreto armado.....	20
Tabela 4.	Limites máximos de cloretos para água de amassamento de concreto e agregados, segundo a ABNT.....	21
Tabela 5.	Programa de irradiação empregado na extração assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado	45
Tabela 6.	Programa de irradiação utilizado no processo de volatilização por combustão iniciada por micro-ondas.....	46
Tabela 7.	Parâmetros empregados na determinação de Cl e F por IC.....	49
Tabela 8.	Teores de umidade médios obtidos para as amostras de cimento Portland após ensaio descrito na NBR 6945 (n=3)	53
Tabela 9.	Concentração de Cl e F da amostra CP-1A após extração assistida por radiação micro-ondas e determinação por IC ou ISE ($\bar{x} \pm sd$, mg kg ⁻¹ , n=3).....	55
Tabela 10.	Tempos de ignição e combustão observados após queima de 100 mg da amostra CP-1A misturadas a 300 mg de celulose ou grafite ($\bar{x} \pm sd$, s, n=3)	57
Tabela 11.	Concentração de cloro e flúor da amostra CP-1A após volatilização por MIC usando diversas formas de manipulação da amostra ($\bar{x} \pm sd$, mg kg ⁻¹ , n=3)	58
Tabela 12.	Avaliação da etapa de refluxo no método de volatilização por MIC para Cl e F. Determinações por IC ($\bar{x} \pm sd$, mg kg ⁻¹ , n=3).....	65
Tabela 13.	Determinação de cloreto em materiais de referência certificados (CRM) utilizando volatilização por combustão iniciada por micro-ondas ($\bar{x} \pm sd$, mg kg ⁻¹ , n=3)	69
Tabela 14.	Concentrações de Cl e F em cimento após volatilização por MIC ($\bar{x} \pm sd$, mg kg ⁻¹ , n=3)	70

Tabela 15. Comparação entre os resultados obtidos através dos métodos avaliados e oficial para a amostra CP-1A.	71
Tabela 16. Principais características dos métodos empregados para a determinação dos analitos.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACI – *American Concrete Institute*
- ANOVA – Análise de variâncias, do Inglês *Analysis of Variance*
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- BS – *British Standards*
- CBIC – Câmara Brasileira da Indústria da Construção
- CEN – Comitê Europeu de Normalização
- CFA-C – Aminas terciárias solúveis em água
- CPH – Comisión Permanente del Hormigón
- CRM – Material de referência certificado, do Inglês *Certified Reference Material*
- CVG-ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração de vapor frio, do inglês *Cold-Vapor Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- IC – Cromatografia de íons, do Inglês *Ion Chromatography*
- ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do Inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
- ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do Inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- ISE – Eletrodo de íon seletivo, do Inglês *Ion-selective Electrode*
- LIBS – Espctrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, do Inglês *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*
- LOD – Limite de detecção, do Inglês *Limit of Detection*
- MIC – Combustão iniciada por micro-ondas, do Inglês *Microwave-Induced Combustion*
- MW-AE – Extração assistida por radiação micro-ondas, do inglês *Microwave-assisted extraction*
- NBR – Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
- PTFE – Politetrafluoretileno
- RSD – Desvio padrão relativo, do Inglês *Relative Standard Deviation*
- TISAB – *Total ionic strength adjustment buffer*
- TMAH – Hidróxido de tetrametilamônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	CIMENTO PORTLAND	4
2.1.1	Histórico e Produção no Brasil.....	4
2.1.2	Processo de Fabricação.....	6
2.2	CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND	10
2.2.1	Concreto Armado.....	11
2.2.1.1	Processos de deterioração.....	12
2.2.1.1.1	Despassivação por carbonatação.....	14
2.2.1.1.2	Despassivação por elevado teor de cloretos.....	16
2.2.1.2	Limites de cloretos em concreto armado e seus constituintes.....	18
2.3	PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS.....	22
2.3.1	Extração alcalina.....	24
2.3.2	Decomposição por Piroidrólise	25
2.3.3	Métodos de Combustão	27
2.3.3.1	Frasco de Schöniger	28
2.3.3.2	Bomba de Combustão	29
2.3.3.3	Combustão Iniciada por Micro-ondas	30
2.4	TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE CLORO E FLÚOR	32
2.4.1	Potenciometria com eletrodo íon-seletivo	33
2.4.2	Cromatografia de íons	35
2.5	MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO EM CIMENTO PORTLAND	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	39
3.2	REAGENTES	41

3.3 DESCONTAMINAÇÃO DE MATERIAIS DIVERSOS	43
3.4 AMOSTRAS	43
3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E TAMANHO DE PARTÍCULA	44
3.6 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS (MW-AE).....	45
3.7 VOLATILIZAÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS.....	45
3.7.1 Avaliação do Tempo de Ignição e Combustão	46
3.7.2 Formas de Manipulação das Amostras para a Volatilização por Combustão Iniciado por Micro-ondas	47
3.7.3 Otimização da Massa de Cimento e Auxiliar de volatilização.....	48
3.7.4 Avaliação do Tempo de Refluxo e da Solução Absorvedora	48
3.8 DETERMINAÇÃO DE CI E F POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS OU POTENCIOMETRIA COM ELETRODO ÍON SELETIVO	49
3.9 LIMITES DE DETECÇÃO.....	50
3.11 DETERMINAÇÃO DE CLORETOES POR MÉTODO OFICIAL.....	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E TAMANHO DE PARTÍCULA	53
4.2 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS (MW-AE)	54
4.3 VOLATILIZAÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS.....	56
4.3.1 Tempo de Ignição e Combustão	56
4.3.2 Formas de introdução das amostras para a volatilização por Combustão Iniciado por Micro-ondas	58
4.3.3 Relação da proporção massa de cimento/massa de auxiliar de volatilização.....	59

4.3.4 Estudo da pressão do sistema durante a etapa de combustão.....	63
4.3.5 Influência da etapa de refluxo e da solução absorvedora para recuperação dos analitos	65
4.3.6 Avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção do método proposto.....	68
4.3.7 Determinação de Cloro e Flúor em Cimento Portland	69
4.3.8 Comparação do método proposto com a MW-AE e o método recomendado pela ASTM C114-13.....	70
5 CONCLUSÃO	73
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1 INTRODUÇÃO

Recentemente tem sido notável o grande crescimento de obras de infraestrutura no Brasil e em muitos outros países. Em consequência disso, a produção de cimento também tem aumentado, porém a qualidade desse material pode não estar sendo a ideal e, portanto, deve ser controlada. Ainda, cabe ressaltar que no processo de produção do cimento diversos compostos químicos são utilizados com o intuito de conferir características peculiares, como, por exemplo, regular a velocidade de hidratação do cimento, assim como o tempo de pega. Os íons presentes nesses compostos químicos e incorporados ao cimento durante a sua produção permanecem no produto final e, dessa forma, tornam esse material uma fonte, principalmente, de cloretos e fluoretos ao concreto (POZNIC *et al.* 1999; SOUZA; RIPPER, 1998). Esses íons podem levar a formação de compostos indesejáveis no concreto, capazes de produzir efeitos de degradação mais precoces do que os promovidos por ataques externos (FELEKOGLU *et al.*, 2006). Além disso, são conhecidos por causarem a corrosão de estruturas metálicas e por afetar diretamente a durabilidade do concreto armado (NGUYEN *et al.* 2014; BROOMFIELD, 2007; APOSTOLOPOULOS *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2002).

Portanto, devido aos problemas que podem ser ocasionados às estruturas de concreto armado, faz-se necessário o controle da concentração desses íons no concreto e, principalmente, nas matérias-primas que constituem esse material, como, por exemplo, o cimento Portland. Existem normas regulamentadoras de algumas instituições, tais como as da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e do Comitê Europeu de Normalização (CEN), que limitam o teor de cloretos em concreto e em cimento. Os limites de cloretos no concreto variam de acordo com o ambiente no qual a estrutura estará exposta e com o tipo de concreto. Em geral, para o concreto armado, o teor máximo permitido é de 0,4% em relação à massa de cimento. Contudo, para o cimento, as normas existentes limitam o teor de cloretos em 0,1%. Cabe destacar que não existem normas que estabeleçam limites para a concentração máxima e/ou mínima para fluoretos em cimento e concreto – o que pode ser devido ao fato de existirem poucos estudos relacionados aos efeitos desse íon nesses materiais.

A principal dificuldade com relação à quantificação desses analitos, em amostras de cimento, está relacionada com a sua matriz, que é de difícil decomposição. Portanto, pode-se considerar a etapa de preparo de amostra como o ponto crucial para o sucesso dessa análise.

Os métodos empregados para o preparo de amostras de cimento visando à determinação de cloretos apresentam diversos inconvenientes. Em suma, tais métodos utilizam, para o preparo da amostra, técnicas de extração em meio ácido (POTGIETER *et al.*, 2004; CLIMENT *et al.*, 1999; ASTM, 2013) e em água (PAVLÍK *et al.*, 2000; ABNT, 2002), além de fusão com diferentes agentes fundentes (POZNIC *et al.* 1999; ABNT, 2002), preparo de suspensões em meio ácido (POTGIETER *et al.*, 2007) e volatilização por pirodrólise e pirólise (DUARTE *et al.* 2013; NOGUCHI *et al.*, 2009). Na maioria dos casos, esses métodos são bastante morosos e propensos à contaminação, tendo em vista que necessitam do uso de muitos reagentes e apresentam muitas etapas. Além disso, perdas de cloretos por volatilização nos métodos de preparo de amostra que fazem uso de energia para a decomposição de amostras também são relatadas. Ainda, cabe salientar que esses métodos não oferecem alta frequência analítica, o que é fundamental para o controle de qualidade de um setor industrial que tem tido um aumento exacerbado na demanda. Além dessas, também é relatada a determinação direta por espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) (GEHLEN, 2009), no entanto, essa técnica apresenta como principal desvantagem a dificuldade de calibração do equipamento.

Quando se trata do teor de fluoretos em concreto ou em seus constituintes, ainda não existem métodos oficiais para a sua determinação. Apesar disso, o preparo de amostras de cimento por pirólise, seguida da determinação de Cl, F e Br por cromatografia de íons, foi proposta com sucesso (NOGUCHI *et al.*, 2009). No entanto, a pirólise, assim como os métodos citados anteriormente para Cl, apresenta baixa frequência analítica, pois apenas uma amostra pode ser preparada por vez. Além disso, esse fato acarreta em elevados RSDs podendo comprometer a precisão dos resultados.

A determinação de cloro em amostras de cimento Portland pode ser realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), indiretamente por titulometria segundo o método de Volhard, por potenciometria com

eletrodo íon seletivo (ISE) e por cromatografia de íons (IC). A ISE e a IC também podem ser utilizadas para a determinação de flúor em amostras de cimento.

Um método que pode ser investigado com vistas à quantificação de cloretos e fluoretos em cimento é a volatilização desses íons, promovida pela Combustão Iniciada por Micro-ondas (MIC) com subsequente determinação por Cromatografia de Íons (IC). O emprego da volatilização por MIC foi proposto com sucesso para o preparo de amostras de solo misturadas com celulose microcristalina para a posterior determinação de Hg, As, Cd e Pb por técnicas como ICP-MS ou ICP OES (PICOLOTO *et al.*, 2012; PICOLOTO *et al.*, 2013). A grande vantagem da volatilização, em comparação aos métodos que são geralmente empregados para o preparo de amostras de cimento Portland, é a possibilidade de separação da maior parte dos constituintes da matriz do analito, minimizando assim as interferências durante a determinação. Essa característica pode tornar o uso da IC uma alternativa para a determinação sequencial de cloro e flúor em amostras de cimento Portland.

Com base no exposto, o presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um novo método para a determinação de cloro e flúor por IC em amostras de cimento Portland após a volatilização dos analitos por MIC. Além disso, o método proposto foi comparado com outros métodos reportados na literatura cuja finalidade foi a determinação da concentração de cloro e flúor em amostras inorgânicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIMENTO PORTLAND

2.1.1 Histórico e Produção no Brasil

A palavra cimento tem origem do latim *caemēntum*, nome dado a uma pedra natural de rochedos, pedra de alvenaria, na Roma antiga. Existem indícios de que o surgimento do cimento se deu há aproximadamente 4.500 anos quando os egípcios utilizaram uma mistura que continha, em quase toda sua totalidade, gesso calcinado para a construção das pirâmides do Egito (GAUTO, 2013; ISAIA, 2011). A partir dessas e de outras milhares de aplicações, há milhares de anos, diversos tipos de cimentos foram desenvolvidos e têm sido utilizados até hoje na construção civil. Essas modificações têm tornado esse material cada vez mais apropriado para as mais variadas aplicações.

O grande passo para o desenvolvimento do cimento foi em 1824, quando o inglês Joseph Aspdin queimou pedras calcárias e argila e, submeteu-as posteriormente ao processo de moagem obtendo um pó fino. O construtor inglês percebeu que quando esse pó era submetido à ação da água, conseguia-se uma mistura que, após secar, apresentava-se tão resistente quanto as pedras empregadas nas construções da época. Além disso, Aspdin observou que essa mistura não se dissolia em água e tinha potencial para se tornar um material ideal e essencial para a aplicação na construção civil. Tal mistura foi patenteada por Aspdin no mesmo ano com o nome de cimento Portland, devido a grande semelhança física com as rochas da ilha britânica de Portland (GHOSH, 2002; HEWLETT, 1998).

Desde então, o cimento Portland tornou-se o aglomerante mais utilizado na construção civil devido, principalmente, ao fato de ser moldável, quando misturado com água, e ser capaz de desenvolver alta resistência mecânica ao longo do tempo.

Durante muitos anos, o consumo de cimento no Brasil foi dependente do mercado externo. Após a instalação de uma fábrica em Perus-SP, em 1924, e a implantação de novas fábricas, essa dependência começou a diminuir, uma vez que

a produção nacional foi elevada. A partir disso, a produção cresceu de forma surpreendente, levando o Brasil ao ranking dos maiores produtores de cimento Portland no mundo (*U.S. Geological Survey*, 2013). Na Figura 1, é possível visualizar a crescente produção de cimento Portland no Brasil no decorrer dos anos.

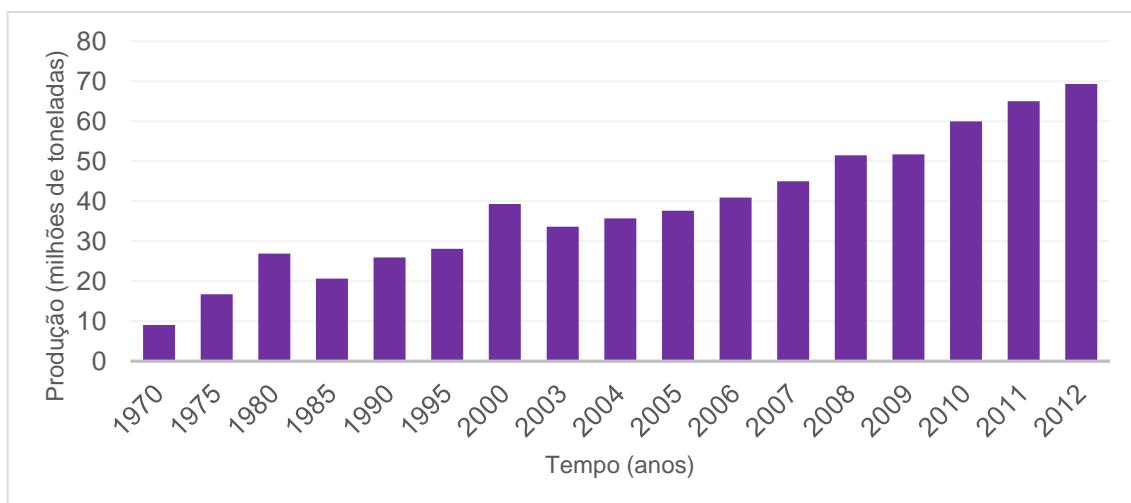


Figura 1. Produção anual de cimento Portland no Brasil nos anos de 1970 a 2012.

FONTE: Câmara Brasileira da Indústria da Construção – CBIC, 2013.

A partir da década 70, a produção nacional cresceu intensamente dando um salto na produção de, aproximadamente, 10 milhões para quase 28 milhões de toneladas por ano. Em 1980, a produção teve uma queda devido ao período de recessão da economia nacional. No decorrer dos anos 90, o crescimento foi retomado até que em 2000 a indústria de cimento alcançou – até então – seu ápice. Nos anos seguintes, houve queda na produção, em virtude das ininterruptas crises mundiais e consequente instabilidade econômica. A partir de 2004, a produção estabilizou e, em 2006, voltou a crescer juntamente com a construção civil. Nos anos seguintes, a produção manteve-se em crescimento batendo recordes na produção anual de cimento – chegando em 2012 a, aproximadamente, 70 milhões de toneladas. Dessa forma, pesquisas referentes ao ano de 2013, apresentam expectativas de um novo recorde, principalmente devido às grandes obras de infraestrutura que o país tem realizado.

2.1.2 Processo de Fabricação

O processo de fabricação do cimento é composto por diversas etapas que acompanham algumas transformações químicas e físicas. Em suma, baseia-se na combinação de exploração e beneficiamento de rochas calcárias e argilas; obtenção de um material intermediário ao cimento (clínquer) obtido a partir desses minerais em fornos a altas temperaturas; moagem desse material e posterior mistura a outros constituintes de acordo com o tipo de cimento a ser fabricado (SHREVE, 1980). A Figura 2 apresenta um esquema resumido das etapas para a obtenção do cimento Portland.

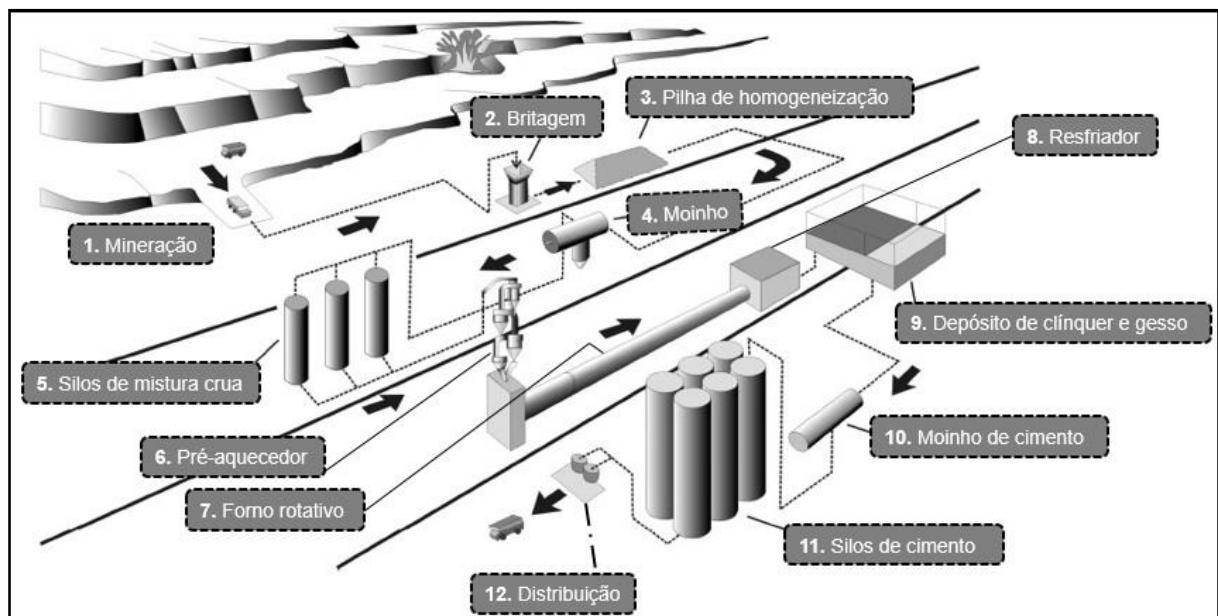


Figura 2. Esquema do processo de fabricação do cimento Portland (adaptada de KIHARA, 1995).

Os minerais extraídos das jazidas são, em sua maioria, calcário e argila, e em alguns casos contém pequenas quantidades de alguns elementos como magnésio, silício, alumínio e ferro (1). Esses minerais são previamente britados (2) e misturados em determinadas proporções – cerca de 90% de calcário e 10% de argila (3). Em seguida, essa mistura chamada de farinha crua, é moída em moinho de bolas, rolos ou barras (4). A mistura na forma de pó é armazenada em silos verticais para homogeneização (5) e pré-aquecida por equipamentos que aproveitam o calor gerado

pelos gases liberados no forno (6). Após, a farinha crua aquecida é inserida em um forno rotativo para a calcinação a, aproximadamente, 1450 °C (7). O produto desse processo, o clínquer, é resfriado (8) e armazenado em silos (9). Esse material é moído com gesso e outros aditivos, como, por exemplo, escória de ferro, pozolanas, entre outros com o objetivo de conferir características específicas aos diferentes tipos de cimento Portland (10). Por fim, o cimento é armazenado em silos (11) e, posteriormente, transferido para o setor de distribuição (12) (SHREVE, 1980; RIBEIRO, 2006).

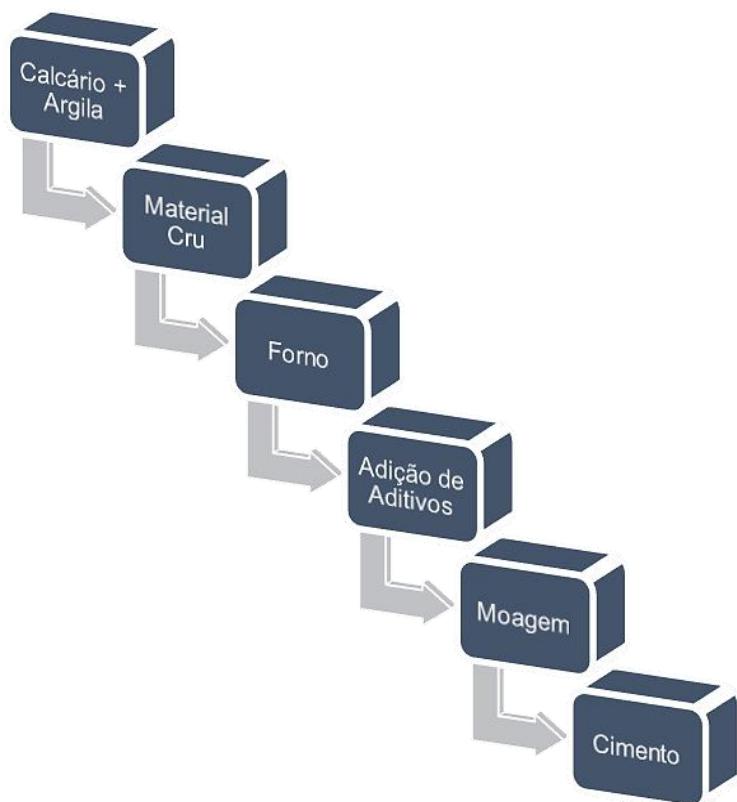


Figura 3. Fluxograma do processo de fabricação do cimento.

Como pode-se perceber por meio da Figura 3, o calcário é a principal matéria-prima para obtenção do cimento Portland. Na etapa de calcinação, o carbonato de cálcio (CaCO_3) – principal constituinte do calcário – é decomposto devido às elevadas temperaturas gerando dióxido de carbono e óxido de cálcio, também conhecido como cal livre. Ainda no forno, o CaO gerado reage com SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 oriundos da argila, do calcário e de outras matérias-primas para formar os principais constituintes do clínquer, que estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Principais constituintes do clínquer.

Constituintes	Fórmula Química	Abreviatura	Composição (%)
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	50-65
Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	15-25
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	6-10
Aluminato tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	3-8
Cal livre	CaO	C	0,5-1,5

Em geral, a deficiência de SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ é compensada pela adição de minerais que contenham esses óxidos.

Existe uma grande variedade em relação aos tipos de cimentos, os quais se diferenciam de acordo com a composição do clínquer utilizado e, principalmente, de acordo com a proporção desse material com o material adicionado na etapa de moagem. Dentre os materiais que são adicionados ao clínquer para obtenção de diferentes tipos cimento, podem-se destacar o gesso, a escória de alto-forno, as pozolanas e os materiais carbonáticos (fíler de calcário). A variação da composição do cimento é fundamental para as mais diversas aplicações, pois é a adição de diferentes materiais que irá conferir características distintas, como, por exemplo, variações no calor de hidratação, resistência inicial, resistência a sulfatos, resistência a tração e compressão, entre outras (BAUER, 2012). No Brasil, os principais tipos de cimento oferecidos no mercado e que, consequentemente, apresentam maior aplicabilidade na construção civil são normalizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Principais tipos de cimento Portland.

NOME TÉCNICO (TIPOS)	SIGLA	COMPOSIÇÃO DO CIMENTO (%)			
		CLÍNQUER + GESSO	ESCÓRIA	POZOLANA	FÍLER DE CALCÁRIO
Cimento Portland Comum (NBR 5732)	Comum	CP I	100	0	
	Comum com adição	CP I-S	99-95	1-5	
	Composto com escória	CP II-E	94-56	6-34	0 0-10
Cimento Portland Composto (NBR 11578)	Composto com pozolana	CP II-Z	94-76	0	6-14 0-10
	Composto com fíler	CP II-F	94-90	0	0 6-10
Cimento Portland de alto forno (NBR 5735)		CP III	65-25	35-70	0 0-5
Cimento Portland pozolânico (NBR 5736)		CP IV	85-45	0	15-50 0-5
Cimento Portland de alta resistência inicial (NBR 5733)	CP V-ARI	100-95	0	0	0-5

Na indústria, o cimento Portland também é classificado quanto a sua resistência à compressão e, comercialmente, apresenta apenas os valores de 25, 32 ou 40 MPa. Dependendo do tipo de cimento e de sua resistência à compressão, uma nomenclatura diferente pode ser adotada para denominá-lo. O cimento Portland Pozolânico, da classe de resistência de 32 MPa, por exemplo, é representado pela sigla CP IV-32 (ISAIA, 2011).

2.2 CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND

O concreto de cimento Portland é o material de construção resultante da mistura de cimento Portland, água, agregados miúdos (areia) e graúdos (brita), assim como de alguns aditivos. Sua descoberta ocorreu em meados do século XIX, no entanto seu uso intensivo ocorreu somente no século XX. O grande crescimento no consumo desse material em tão pouco tempo comprova o grande potencial e a sua importância nos dias de hoje. Do ponto de vista da engenharia, pode-se definir o concreto como um material que apresenta alta resistência às tensões de compressão, no entanto, apresenta baixa resistência à tração, em torno de 10% da sua resistência à compressão (ISAIA, 2011). Existem diversos tipos de concretos, que apresentam diferentes características e que possibilitam seu emprego em diversas aplicações. Os tipos de concreto mais comuns são o convencional, o armado e o protendido.

O concreto convencional é utilizado em obras corriqueiras de aplicação normal e para a confecção de estruturas, como por exemplo, calhas, tubos, blocos, entre outros. Em geral, não apresenta nenhuma característica especial, ou seja, apesar de apresentar elevada resistência a compressão, tem pouca resistência à tração. No caso do concreto armado, essa deficiência é suprida pela presença de armações feitas de barras de aço em seu interior. Esse tipo de concreto é indispensável na construção de vigas e lajes. O concreto protendido pode ser considerado um tipo de concreto armado na qual a armadura ativa sofre um pré-alongamento, gerando um sistema auto equilibrado de esforços (tração no aço e compressão no concreto). O estado prévio de tensões, através da compressão das peças concretadas é o que faz com que esse tipo de concreto

apresente melhor desempenho perante aos outros tipos quando submetidos a cargas externas de serviço. A principal aplicação desse tipo de concreto é a construção de pontes de grande extensão.

Na construção civil, o tipo de concreto mais utilizado é o armado. A sua ampla aplicação é devido principalmente as suas principais características – resistência à tração/compressão e durabilidade associadas ao baixo custo, quando comparado ao concreto protendido que apresenta características semelhantes. Devido a sua importância, faz-se necessário um estudo mais aprofundado acerca de suas características sobretudo sobre sua durabilidade.

2.2.1 Concreto Armado

O concreto armado é um dos tipos de concreto mais importantes e mais utilizados no mundo. Esse material surgiu da necessidade de aliar as características oriundas do concreto simples (resistência à compressão e durabilidade) com as provenientes do aço (resistência mecânica). As barras de aço incorporadas no concreto, comumente chamadas de armaduras, suportam as tensões de tração de forma muito satisfatória, enquanto que o concreto resiste às tensões de compressão. As estruturas de aço podem assumir qualquer forma com rapidez e facilidade, proporcionando uma grande variedade de aplicações desse material tais como a construção de vigas, lajes, pontes de pequeno porte, entre outras. Por outro lado, o próprio concreto serve como uma proteção do aço contra a corrosão (NEVILLE, 2013).

Entretanto, para que o concreto armado apresente todas essas características, é necessário que exista obrigatoriamente o fenômeno de aderência entre a armadura e o concreto. Em síntese, o concreto armado pode ser definido como a união de um concreto simples e de um material resistente à tração, que é envolvido pelo concreto de tal forma que ambos resistem conjuntamente às forças que lhe são empregadas (HELENE, 1993).

2.2.1.1 Processos de deterioração

Embora o concreto armado apresente muitas vantagens, alguns problemas com relação a sua durabilidade têm sido relatados. A deterioração do concreto pode ocorrer por meio de diversos processos que são classificados de acordo com a natureza do fenômeno, tais como processos mecânicos, físicos, químicos, entre outros cuja combinação, na maioria dos casos, acarreta na deterioração. Esses processos são complexos e, geralmente, são determinados pelas propriedades físico-químicas do concreto e da forma como ele está exposto (GOODFELLOW, 2011).

As estruturas de aço no interior do concreto apresentam proteções físicas e químicas contra os processos de deterioração. O concreto de cobrimento fornece a proteção física, que dificulta a penetração dos agentes agressivos desencadeadores da corrosão. A proteção química ocorre devido a fase aquosa contida nos poros do concreto. Essa fase possui alcalinidade elevada ($\text{pH} \sim 13$) e favorece a formação de uma camada de óxidos férreos estáveis ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – lepidocrocita) e, por ser um filme compacto e aderente à superfície do aço, é chamada de camada de passivação (NEVILLE, 2013). Apesar desses fatores, é praticamente impossível manter tais estruturas intactas ao longo do tempo. Os processos mais comuns de deterioração do concreto armado são químicos e baseiam-se na despassivação por carbonatação, ou seja, pela ação do gás carbônico presente na atmosfera e pela despassivação por elevado teor do íon cloreto, seja por ataques externos devido ao ambiente ou pelos íons presentes no concreto. O que diferencia esses dois processos químicos é justamente a espécie química que desencadeará as reações que, por sua vez, gerarão o decréscimo do pH do concreto e, consequentemente, a destruição da camada de passivação (GENTIL, 2003).

Tais processos potencializam a corrosão das armaduras do concreto armado, que ocorre essencialmente por mecanismos eletroquímicos, isto é, reações químicas que envolvem o deslocamento de elétrons entre uma região com cargas positivas e outra com cargas negativas. As reações que ocorrem nas estruturas de aço são semelhantes às que ocorrem em uma pilha eletroquímica. Essas reações se caracterizam por apresentar uma região anódica – na qual

ocorrem as reações de oxidação que resultam na perda de elétrons e, consequentemente, em perdas de massa – e a área catódica – na qual ocorrem as reações de redução. As duas reações ocorrem simultaneamente e são dependentes de diversos fatores, tais como a temperatura, o teor de umidade, a presença de oxigênio, entre outros (GENTIL, 2003).

De uma forma geral, o processo de corrosão das estruturas de aço do concreto armado ocorre da seguinte forma: em um primeiro momento, ocorre a reação de oxidação no ânodo que produz íons ferrosos e elétrons, como pode ser visto na Figura 4. Esses elétrons são aproveitados no processo catódico para reduzir o oxigênio à hidroxila. A interação química dos produtos das reações eletroquímicas (íons ferro e hidroxilas) com oxigênio e água geram os produtos da corrosão (óxidos e hidróxidos de ferro) (CASCUDO, 2005). Na Figura 4, são apresentadas as reações que ocorrem no processo de corrosão das armaduras.

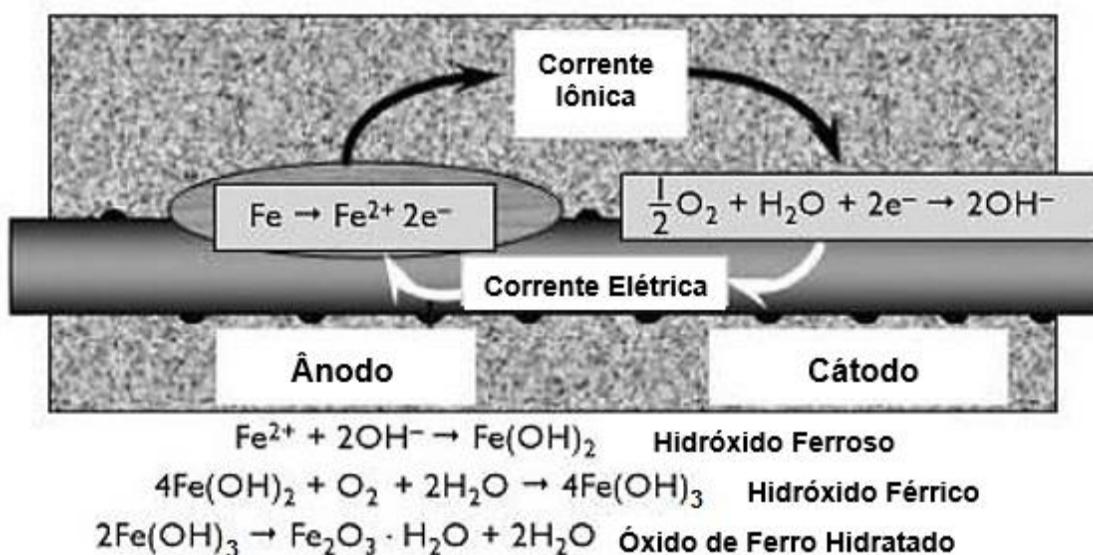


Figura 4. Processo de corrosão do concreto armado (adaptada de BROOMFIELD, 2007).

Os íons ferrosos migram pelo eletrólito em direção ao cátodo e os íons hidroxila (OH^-) migram para o ânodo. Em uma região intermediária, esses produtos reagem para formar, inicialmente, hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Na presença de umidade e oxigênio, parte desse produto inicial é transformado em hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e, por fim, parte desse hidróxido férrico é transformado em óxido de ferro hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Cabe destacar que os

íons ferrosos são menores que os íons hidroxila e, portanto, apresentam maior mobilidade iônica – o que pode resultar na formação de precipitado em uma região mais próxima ao cátodo (CASCUDO, 2005).

Além desses conhecidos processos de corrosão, ainda existem os processos ocasionados pela presença de outros íons, como por exemplo dos fluoretos. Em contraste com os inúmeros estudos relativos à corrosão ocasionada por cloretos, existem poucas pesquisas que tratam da corrosão ocasionada pelos íons de flúor (SCRIVENER *et al.*, 1997). Além disso, os estudos existentes ainda apresentam resultados que não levam às mesmas conclusões. Alguns autores relatam uma passivação ou ainda, que não encontraram nenhuma evidência de ataque localizado no aço em soluções contendo flúor (SÖYLEV; RICHARDSON, 2008), enquanto outros pesquisadores obtiveram resultados que mostram que os ânions fluoreto são capazes de causar a corrosão em estruturas de aço (YANG, *et al.*, 2010). Para Singh *et al.* (2002), o efeito do íon fluoreto irá depender da concentração desse íon, ou seja, a presença de fluoretos poderá causar a corrosão ou até mesmo inibí-la. O autor percebeu que quando submetia as estruturas de aço a soluções com concentrações inferiores a 25 mg l^{-1} de flúor, o processo de corrosão das estruturas de aço era favorecido. No entanto, em concentrações superiores a 100 mg l^{-1} o efeito era contrário, e era possível perceber a inibição da corrosão (SINGH *et al.*, 2002). Apesar disso, pouco ainda se sabe sobre o real efeito desses íons às estruturas de aço. Provavelmente, é devido a esse fato que não existem legislações que regulamentem a concentração máxima desse ânion em concreto e em seus constituintes, assim como métodos oficiais que descrevam procedimentos para a determinação de F nesses materiais.

A seguir estão descritos os processos mais comuns de corrosão das estruturas de aço do concreto.

2.2.1.1.1 Despassivação por carbonatação

A despassivação por carbonatação ocorre devido às reações químicas entre o CO_2 presente na atmosfera e alguns hidróxidos alcalinos formados na

hidratação do cimento, como, por exemplo, o $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$. A carbonatação tem início na superfície e avança progressivamente para o interior do concreto; o dióxido de carbono presente na atmosfera reage com a água contida no concreto para formar o (H_2CO_3) . É esse ácido que reage com os hidróxidos alcalinos para formar os respectivos carbonatos. Tais reações resultam na diminuição da elevada alcalinidade do concreto e, em seu interior, tal redução de pH ocasiona a destruição da camada de passivação, como citado anteriormente.

Após a destruição dessa camada, o início da corrosão da armadura é iminente devido à ação da umidade e do oxigênio presente no concreto. Como consequência da corrosão da armadura, o volume dessa estrutura tende a se expandir de 6 até 10 vezes o seu tamanho original. Essa expansão pode ocasionar fissuras que possibilitam o contato direto da estrutura de aço com ar atmosférico, potencializando a degradação dessas armaduras (BROOMFIELD, 2007). A Figura 5 mostra de que forma o pH varia no concreto armado ao longo do processo de despassivação por carbonatação.

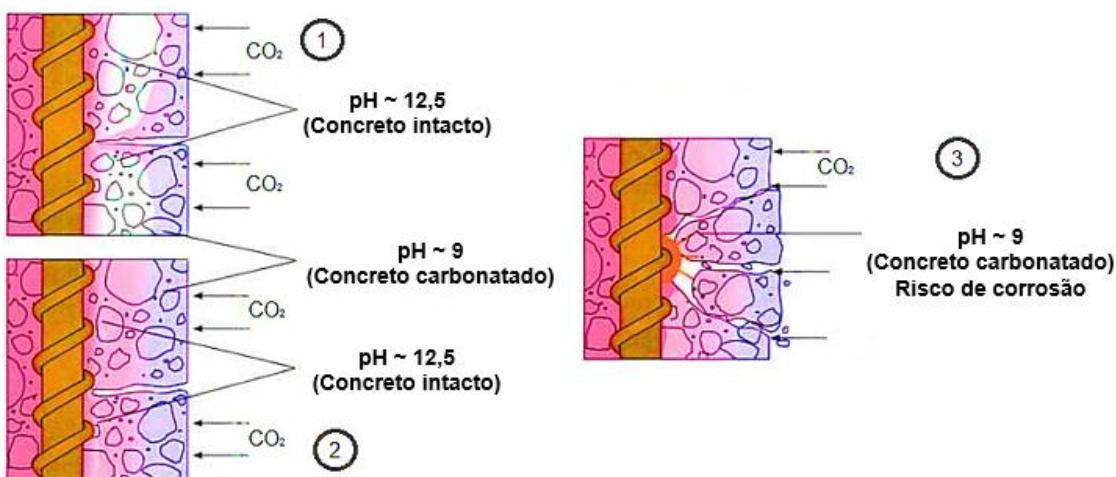


Figura 5. Esquema do processo de deterioração do concreto armado por carbonatação (adaptada de COUTINHO, 2005).

O CO₂ atinge em primeiro momento a superfície do concreto ocasionando a diminuição do pH em sua superfície. A seguir, esse gás difunde-se pelo concreto e começa a reagir em seu interior próximo à armadura. Na presença de umidade e de outros fatores, a armadura sofre corrosão e os produtos gerados nesse processo, como, por exemplo, os hidróxidos e óxidos de ferro, ocasionam um aumento de volume na armadura o qual é seguido das rachaduras. Cabe

salientar que esse processo é lento e dificilmente ocasionará a deterioração de uma estrutura por si só, entretanto na presença de umidade, de oxigênio e de um elevado teor de cloreto, pode tornar-se um processo fundamental para a deterioração do concreto armado (COUTINHO, 2005).

2.2.1.1.2 Despassivação por elevado teor de cloreto

A corrosão ocasionada pelo elevado teor de cloreto é apontada por muitos pesquisadores como uma das mais sérias patologias ocorridas no concreto armado. Esses íons são conhecidos por causar a corrosão localizada, diferentemente da despassivação por carbonatação, que é uniforme (HELENE, 1986). Na Figura 6 é possível perceber a diferença entre a despassivação por carbonatação e por elevado teor de cloreto.

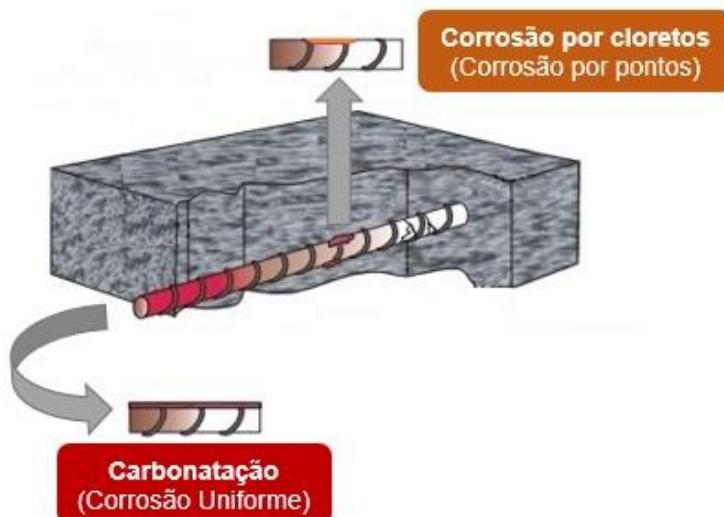


Figura 6. Diferentes processos de corrosão das estruturas de concreto armado (adaptada de CASCUDO, 1997).

A despassivação por elevado teor de cloreto é a principal causa de corrosão das estruturas de aço do concreto armado. Isso se deve ao fato desse anion ser facilmente incorporado ao concreto através de diferentes mecanismos de transporte, tais como a absorção capilar, difusão iônica e migração iônica. A

absorção capilar ocorre na superfície de estruturas porosas e consiste na ação de forças de atração dos poros do concreto sobre os líquidos que estão em contato com sua superfície (BERTOLINI *et al.*, 2013). Esse mecanismo pode ser visualizado na Figura 7.

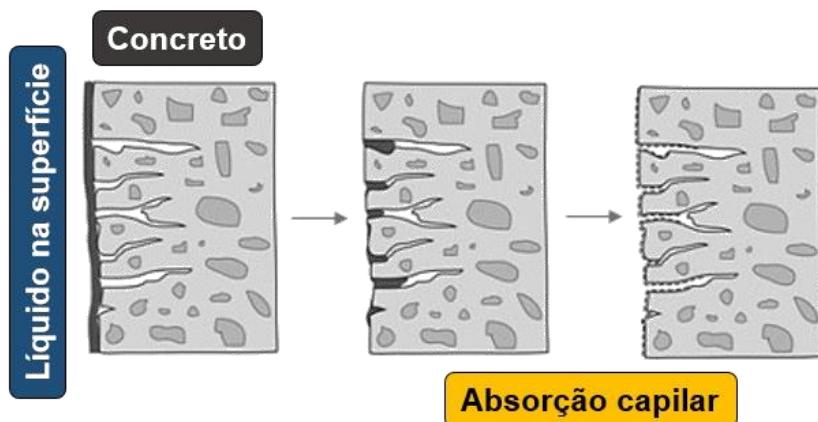
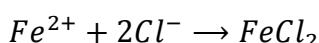


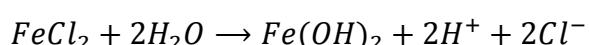
Figura 7. Mecanismo de absorção capilar.

Por outro lado, a difusão iônica é o mecanismo mais ativo no interior do concreto. Esse processo é espontâneo e se dá pelo transporte de massa ocasionado por efeito de gradientes de concentração. Por fim, na migração iônica, os íons migram pelo concreto devido à ação de um campo elétrico gerado no processo eletroquímico de corrosão, bem como por ação de campos elétricos externos (BERTOLINI *et al.*, 2013). Geralmente a penetração de cloretos nas estruturas de concreto armado ocorre pela combinação dos mecanismos de absorção capilar e difusão iônica.

A camada de passivação deve ser destruída para que a corrosão se inicie e, para tanto, é necessário a presença de H_2O , O_2 e uma diferença de potencial – que poder ser ocasionada por gradientes de umidade ou concentração salina no concreto. Nessas condições, os íons cloreto agem como catalisadores do processo de corrosão gerando um meio ácido através das seguintes reações:



Reação 1.



Reação 2.

Em um primeiro momento (Reação 1), ocorre a formação de um complexo solúvel de cloreto de ferro II. Tal complexo é considerado como um intermediário e difunde-se pelas áreas anódicas de forma muito rápida, contribuindo com a destruição da camada de passivação. Quando o complexo se distancia do eletrodo ele sofre hidrólise e se rompe (Reação 2). Nesta reação, ocorre a precipitação de Fe(OH)_2 e a formação de ácido, que irá alterar o pH do concreto. Além disso, o íon cloreto é regenerado e fica livre para transportar mais íons ferrosos da área anódica. Essas reações demonstram o efeito desses íons nas estruturas de concreto armado, pois além de diminuir o pH com a formação de ácido, ele se regenera, tornando-se apto para repetir esse processo inúmeras vezes. É por esse motivo que os cloretos são considerados como catalisadores do processo de corrosão (NEVILLE, 1995).

O cloro encontra-se disponível em maior proporção no concreto, combinado quimicamente com aluminatos tricálcicos na forma de cloroaluminatos, também conhecidos como sais de Friedel ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Ademais, são encontrados adsorvidos fisicamente na superfície dos poros da pasta hidratada e livres na solução dos poros do concreto. Os íons livres na solução dos poros do concreto são considerados como os responsáveis por causar danos na armadura do concreto (JENSEN *et al.*, 1996). No entanto, uma pequena variação no pH do concreto – que pode ser ocasionada até mesmo pelo processo de carbonatação – pode levar a dissolução dos cloroaluminatos, aumentando o teor de cloretos livres na solução dos poros do concreto e contribuindo com a corrosão das estruturas (GÉGOUT *et al.*, 1992).

2.2.1.2 Limites de cloretos em concreto armado e seus constituintes

Ainda não existe um consenso na literatura com relação à concentração mínima de cloretos para que ocorra a corrosão, até mesmo porque essa concentração pode variar de acordo com o local em que a estrutura se encontra. Segundo Angst *et al.*(2009b), que denomina essa concentração como concentração crítica (C_{crit}), existem duas definições para essa concentração,

uma do ponto de vista científico e outra do ponto de vista prático da engenharia. Do ponto de vista científico, a C_{crit} é definida como a concentração necessária para que ocorra a despassivação do aço, enquanto que do ponto de vista prático da engenharia, a C_{crit} é a concentração necessária para causar a deterioração visível e aceitável nas estruturas de concreto armado. A definição do ponto de vista científico é a mais aceita, pois trata-se realmente da concentração de cloretos necessária para iniciar o processo de corrosão, enquanto que no caso da outra definição, tem-se o teor mínimo de cloretos necessário para causar a corrosão aparente. A principal dificuldade em fixar um valor de C_{crit} é que não existe um método de ensaio padronizado para determiná-la.

A C_{crit} pode ser expressa a partir da relação Cl^-/OH^- da solução dos poros, uma vez que o aumento dessa relação está diretamente relacionado com a diminuição da alcalinidade do meio e, consequentemente, com o aumento do risco de corrosão. Apesar disso, a obtenção desses dados é uma tarefa muito difícil devido a presença de muitos interferentes e a pouca precisão nas análises.

Portanto, geralmente, a concentração limite de cloretos para despassivar as armaduras é expressa em relação à massa de cimento ou de concreto (ALONSO *et al.*, 1997). Mesmo assim, existem dissensões quanto ao valor que deve ser utilizado como referência para a despassivação das armaduras. A Tabela 3 apresenta algumas normas que determinam os limites de cloretos totais permitidos no concreto.

Tabela 3. Limites máximos permitidos para cloretos totais em concreto armado.

Instituição	Norma	Limite máximo de cloretos (% em relação à massa de cimento)
American Concrete Institute (ACI)	ACI-318	0,15 – 1,0 ^a
Comité Européen de Normalisation (CEN)	NF EN 206-1	0,4
Comisión Permanente del Hormigón (CPH)	EH – 88	0,4
British Standards (BS)	BS-8110-1985	0,2-0,4 ^a
Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)	NBR 12655	0,15 – 0,40 ^a

^a Variação devido ao ambiente em que a estrutura será submetida.

O ambiente no qual a estrutura será submetida é fundamental para a definição do limite máximo de cloretos no concreto. Para ambientes expostos a cloretos, como em regiões litorâneas, por exemplo, estipula-se limites menores. Isso porque nessas regiões a penetração desses íons no concreto é muito maior. Em geral, de acordo com as normas apresentadas na Tabela 3, pode-se dizer que o limite máximo de cloretos em concreto armado não expostos a ambientes agressivos é em torno de 0,4% em relação à massa de cimento.

Uma prática muito utilizada para minimizar a penetração desses íons no concreto é a redução de sua porosidade através do uso de diferentes técnicas de preparo de concreto. Apesar disso, essa prática torna-se obsoleta se a matéria-prima utilizada na confecção do concreto contiver um alto teor de cloretos.

Isso pode ocorrer pelo fato desses íons serem adicionados intencionalmente ao concreto como aditivos e utilizados principalmente para acelerar a pega, ou seja, alterar o tempo de endurecimento. Além disso, essas

substâncias são incorporadas durante a mistura do concreto por meio do uso de água de amassamento, agregados e/ou cimento com um teor considerável de cloretos (BÖHNI, 2005).

A partir disso, é possível perceber a importância do controle de cloretos em todas as matérias-primas utilizadas para obtenção do concreto. No Brasil, a ABNT, a partir da NBR 15900-1 e da NBR 7211, apresenta valores limites para cloretos na água de amassamento e agregados conforme apresentado na Tabela 4. Entretanto, a ABNT não reporta nenhum limite para o cimento Portland e apenas destaca, no item 5.2.2 da NBR 5732 que descreve algumas especificações do cimento Portland comum, que o teor de cloretos no cimento deve ser determinado quando for comprovado que o teor total desse componente venha a comprometer a durabilidade da peça ou a estrutura de concreto.

Tabela 4. Limites máximos de cloretos para água de amassamento de concreto e agregados, segundo a ABNT.

Norma	Limite máximo de cloretos	Tipo de concreto
NBR 15900-1	500 mg l ⁻¹	Protendido
(Água para amassamento do concreto)	1000 mg l ⁻¹ 4500 mg l ⁻¹	Armado Simples
NBR 7211*	0,01%	Protendido
(Agregados para concreto)	0,1% 0,2%	Armado Simples

* Agregados que excedam os limites podem ser utilizados em concreto, desde que o teor total trazido por todos os componentes (água, agregados, cimento, adições e aditivos químicos) não exceda os limites de: 0,06% para concreto protendido, 0,15% para concreto armado exposto a cloretos, 0,40% para concreto armado em condições não severas e 0,30% para outros tipos de construção em concreto armado.

No âmbito internacional, destacam-se as normas EN 197-1:2000 do European Committee for Standardization (CEN) e a BSI 12:1991 da British Standards (BS) que limitam o teor de cloretos em todos os tipos de cimentos em 0,1% em massa.

2.3 PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS

Em sua maioria, as determinações elementares requerem uma etapa prévia de preparo da amostra, cuja conversão é realizada em uma forma adequada para que a espécie química de interesse possa ser determinada. Dentro da sequência analítica, essa etapa tem se destacado por ser uma das mais demoradas, de maior custo, e, além disso, em que se cometem mais erros, os quais podem comprometer a exatidão alcançada pela análise (KRUG; NÓBREGA, 2010).

Quando se visa à determinação de halogênios, a etapa de preparo da amostra pode também ser considerada um desafio, devido principalmente a elevada volatilidade desses elementos. Dessa forma, os métodos de preparo de amostras que empregam ácidos minerais podem acarretar a formação de compostos voláteis e, consequentemente, a perda dos analitos (ANTES *et al.*, 2010). Além disso, cabe ressaltar que o uso de soluções ácidas concentradas pode promover contaminações através da possível presença dos analitos nos reagentes utilizados e, ainda, é um fator limitante ao uso de algumas técnicas de determinação, uma vez que exige sucessivas diluições prévias à análise a fim de reduzir a concentração ácida do meio (FLORES *et al.*, 2004; COSTA *et al.*, 2010; KRUG, SANTOS JR., 2010).

Assim, partindo do pressuposto de que a maioria das técnicas de preparo de amostras ainda baseia-se no uso de ácidos concentrados para a promoção de ataques agressivos à amostra, diferentes métodos de preparo de amostras têm sido empregados para amostras em geral, visando a posterior determinação de halogênios por técnicas diversas. Nesse sentido, o uso de reagentes alcalinos tem sido proposto como alternativa para o preparo de amostras, previamente à determinação de halogênios. Os meios alcalinos mais estudados compreendem a utilização de soluções de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), aminas terciárias solúveis em água (CFA-C) e bases fortes (NÓBREGA *et al.*, 2006). O uso desses reagentes para o preparo de diferentes tipos de amostras visando a determinação de halogênios tem sido reportado por diversos autores (BARBOSA *et al.*, 2004; KAMOGAWA *et al.*, 2001; HATA *et al.*, 1999; GERBERSMANN *et*

al., 1997; STÜRUP *et al.*, 1996). Em suma, o uso desses reagentes é aplicado com sucesso em amostras de composição orgânica. No entanto, para o preparo de amostras inorgânicas apresenta limitações relacionadas com o tipo de matriz, pois dependendo da forma com que o analito interage com a amostra, menos eficiente será a sua extração com o uso de solução alcalina.

O uso da técnica de piroidrólise no preparo de amostras visando à determinação de halogênios em amostras de difícil decomposição, também tem sido descrito na literatura (PENG *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2012; ANTES *et al.*, 2012). A principal vantagem do uso dessa técnica está relacionada à possibilidade do analito ser separado da matriz minimizando, assim, possíveis interferências na etapa de determinação (ANTES *et al.*, 2010; DUARTE *et al.*, 2013). Apesar disso, os sistemas empregados são limitados com relação ao número de amostras, permitindo o preparo de apenas uma amostra por vez. Essa é uma grande desvantagem dessa técnica e que irá culminar em maior tempo de análise e, consequentemente, baixa frequência analítica, além de elevados RSDs.

Os métodos de preparo de amostras baseados nas técnicas de combustão também têm merecido destaque no campo das determinações de halogênios. Tais técnicas permitem a decomposição de praticamente todas as matrizes orgânicas e, portanto, minimizam os problemas de interferências durante as subsequentes determinações dos analitos, além de possibilitarem a escolha da solução absorvedora mais adequada ao analito e à técnica de determinação escolhida (BARIN; FLORES; KNAPP, 2006; FLORES *et al.*, 2007). Contudo, tais técnicas não são aplicáveis para a decomposição de amostras inorgânicas.

A partir disso, uma revisão mais detalhada das técnicas de preparo de amostras por extração alcalina, piroidrólise e combustão serão abordadas a seguir.

2.3.1 Extração alcalina

Como descrito no item anterior, o uso de soluções alcalinas no preparo de amostras para determinação de halogênios é uma alternativa a decomposição ácida, pois promove recuperações quantitativas inclusive para elementos voláteis (NÓBREGA *et al.*, 2006). Além disso, o emprego de soluções alcalinas apresenta-se como uma estratégia vantajosa nos casos em que os analitos não são compatíveis com o meio ácido ou essa característica não é suportada pela técnica de determinação escolhida (POZEBON, DRESSLER, CURTIUS, 1998; NÓBREGA *et al.*, 2006).

Os métodos de preparo de amostras baseados na extração alcalina podem ser realizados em sistemas abertos ou fechados, empregando-se aquecimento convencional ou assistido por radiação micro-ondas. Nesse sentido, a extração alcalina assistida por radiação micro-ondas tem se destacado por ser um processo mais rápido, eficiente e seguro em comparação ao emprego de aquecimento convencional (NOGUEIRA *et al.*, 2010). Esses fatores têm contribuído para o aumento do número de aplicações da radiação micro-ondas no preparo de amostras em geral; sendo que, a eficiência do método pode ser caracterizada pelo alcance de elevadas temperaturas, mesmo que em baixas pressões (NÓBREGA *et al.*, 2006). Como principais vantagens desse tipo de extração no preparo de amostras em geral, podem ser mencionadas a não modificação do estado de oxidação do analito, a possibilidade de emprego para variados elementos e matrizes, a simplicidade do método e a possibilidade do uso de radiação micro-ondas, a qual promove um aquecimento mais eficiente (NÓBREGA *et al.*, 2006).

Entretanto, é válido salientar que por se tratar de um método de extração, geralmente, não há a decomposição da matriz da amostra e a eficiência do método é dependente da matriz da amostra e dos reagentes utilizados. Além disso, a etapa de filtração, na maioria dos casos, é imprescindível para eliminar os resíduos sólidos provenientes da amostra (NÓBREGA *et al.*, 2006). Ademais, a escolha da solução alcalina adequada a ser utilizada pode trazer alguns inconvenientes à análise, em virtude da ocorrência de contaminações por reagentes ou das interferências em determinações espectrométricas, como por

exemplo, as interferências poliatômicas que podem ocorrer na determinação por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Essas interferências são, geralmente, ocasionadas devido ao elevado teor de carbono presente na solução da amostra, proveniente da própria amostra ou do reagente utilizado em seu preparo (POZEBON, DRESSLER, CURTIUS, 1998; NÓBREGA *et al.*, 2006).

A extração alcalina assistida por radiação micro-ondas com vistas à determinação de halogênios é relatada na literatura para amostras variadas, tais como leite em pó (VANHOE *et al.*, 1993), folhas de tomate e algas (CHEN; WANG; JIANG, 2007), camarão (HARTWIG, 2011), entre outras. No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que utilizassem tal método de preparo de amostras visando a determinação de Cl e F em cimento Portland.

2.3.2 Decomposição por Piroidrólise

Este método de preparo de amostras, geralmente empregado para matrizes inorgânicas, consiste na hidrólise do analito com uso de elevadas temperaturas, a partir de uma volatilização inicial dos elementos, os quais são, então, convertidos em seus ácidos voláteis correspondentes. A partir disso, os compostos voláteis obtidos são coletados em solução absorvedora apropriada, sendo as soluções diluídas de carbonato de amônio ou hidróxido de amônio as mais utilizadas (ANTES *et al.*, 2010).

O aquecimento pode ser feito por uma chama ou forno, sendo este último preferencialmente empregado devido à possibilidade de controle de temperatura. Na maioria dos casos, para a volatilização dos analitos são necessárias temperaturas em torno de 1000 °C (DRESSLER *et al.*, 2003). Os reatores podem ser construídos em quartzo, sílica fundida, platina, níquel ou cerâmica, e a escolha desses materiais é feita de acordo com a estabilidade em relação às temperaturas utilizadas na piroidrólise. Entretanto, a compatibilidade do analito com o material do reator deve ser observada, visto que recombinações após a volatilização podem ocorrer (FLORES *et al.*, 2010).

Além do uso de temperaturas elevadas, em muitos casos um reagente auxiliar é utilizado durante o procedimento de pirodrólise, sendo os óxidos ácidos os mais adequados para promoção de uma liberação quantitativa dos analitos. A escolha do reagente auxiliar depende do tipo de matriz e, também, dos analitos que se pretende determinar, sendo o pentóxido de vanádio (V_2O_5) o mais empregado (FLORES *et al.*, 2010).

Esse método de preparo de amostras tem grande aplicação para materiais sólidos com elevada fração mineral, difíceis de serem decompostos por outros métodos. Entretanto, a frequência analítica é pequena e pode tornar esta técnica pouco atrativa para aplicação em indústrias. O uso da pirodrólise como preparo de amostras previamente à determinação de halogênios é descrito na literatura para amostras variadas, como, por exemplo, para amostras geológicas (DRESSLER *et al.*, 2002), combustíveis fósseis (ANTES *et al.*, 2010), vidro (ELINSON *et al.*, 1984) e amostras biológicas (LANGENAUER; KRÄHENBÜHL, 1993).

Este método também foi recentemente aplicado para o preparo de amostras de cimento visando à determinação espectrofotométrica de cloreto (DUARTE *et al.*, 2013). Neste trabalho, após a otimização de diversos parâmetros, como a vazão de ar, a temperatura do reator, o tempo de reação, a massa de amostra e a proporção de massa de amostra e catalisador, os autores obtiveram um LOD de 5 mg kg^{-1} considerando o uso de 100 mg de massa de amostra e volume final de solução de 10 ml. A partir disso, após a validação do método utilizando diversos materiais de referência certificados, a concentração de Cl foi determinada em diferentes amostras de cimento, das quais obtiveram-se concentrações que variaram de 127 a 464 mg kg^{-1} . Em outro trabalho, Noguchi *et al.* (2009) propuseram a pirólise como método de preparo para posterior determinação de F, Cl e Br por IC. Esse método é bastante semelhante a pirodrólise e diferencia-se por não ocorrer a hidrólise do analito durante o seu arraste para a solução absorvedora. Na pirólise, a amostra é aquecida em um forno de maneira idêntica a pirodrólise e, então, apenas um fluxo de ar ou um gás inerte arrasta os analitos volatilizados para a solução absorvedora. Assim, após a otimização de alguns parâmetros do sistema de pirólise, como, por exemplo, a temperatura de reação, o uso de catalisadores, o fluxo de ar e a solução absorvedora, os autores realizaram ensaios de recuperação nos quais

obtiveram concordâncias em torno de 96%. Também investigaram a interferência de íons brometos na concentração de cloretos durante a determinação por potenciometria com eletrodo íon seletivo. Os autores observaram que concentrações superiores a $0,75 \text{ mg l}^{-1}$ de brometo foram suficientes para influenciar na determinação por ISE, quando a concentração de cloretos era de aproximadamente $2,5 \text{ mg l}^{-1}$. Segundo os autores, os limites de detecção obtidos para o método proposto foram adequados para a determinação dos analitos nas amostras analisadas. As concentrações obtidas para F, Cl e Br variaram, respectivamente, de 240 a 800 mg kg^{-1} , 89 a 210 mg kg^{-1} e 6,5 a 19,4 mg kg^{-1} . Ressalta-se a variação relativamente grande na concentração de F, e que evidencia a importância da determinação deste elemento em amostras de cimento.

2.3.3 Métodos de Combustão

Os métodos de preparo que envolvem a combustão de amostras são caracterizados pela completa destruição ocasionada pela oxidação da matriz orgânica, com conversão de C, H, O e N em CO_2 , H_2O e em óxidos de nitrogênio ou N_2 (FLORES *et al.*, 2007). Dessa forma, esses métodos decompõem praticamente toda a matriz orgânica – o que minimiza a possibilidade de interferências nas determinações analíticas. Além da decomposição total da matéria orgânica da amostra, outro atrativo das técnicas de combustão é a possibilidade de escolha de uma solução absorvedora adequada tanto ao analito quanto à técnica de determinação selecionada (MAGALHÃES *et al.*, 2010; FLORES *et al.*, 2007).

Segundo Knapp (1991), as técnicas de combustão podem ser classificadas em sistema aberto, fechado ou dinâmico. O grupo dos sistemas fechados de combustão compreende o frasco de Schöniger, a bomba de combustão e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), que foi proposta recentemente. Todas essas técnicas são de aplicação geral e têm como principal vantagem a minimização de perdas por volatilização e de contaminações externas, por serem realizadas em recipientes fechados. Essas características,

somadas à possibilidade de escolha da solução absorvedora para os analitos, fazem com que essas técnicas sejam adequadas ao preparo de amostras visando a posterior determinação de halogênios (MAGALHÃES *et al.*, 2010). As principais características de cada um desses sistemas serão detalhadas nos subitens a seguir.

2.3.3.1 Frasco de Schöniger

O preparo de amostras realizado em frasco de Schöniger consiste basicamente na combustão da amostra, envolta em um papel-filtro com baixo teor de cinzas e presa em um suporte de platina, dentro de um frasco fechado com atmosfera de oxigênio, na presença de solução absorvedora adequada. A ignição é feita de forma manual, elétrica ou por meio de lâmpada emissora de radiação infravermelha com o auxílio de lente (MAGALHÃES *et al.*, 2010). Trata-se de uma técnica de combustão bastante rápida (5-15s), em que a massa da amostra depende do volume do frasco e do tipo de amostra a ser utilizado (MAGALHÃES *et al.*, 2010).

Esse sistema foi desenvolvido para a decomposição de amostras orgânicas e biológicas e é relativamente fácil de conduzir, pois não envolve aparelhagem complexa, promove a oxidação completa da matriz da amostra e possibilita a recuperação quantitativa dos analitos (MAGALHÃES *et al.*, 2010). Entretanto, esse método apresenta algumas desvantagens, como, por exemplo, a utilização de massa de amostra relativamente pequena, o que impossibilita as determinações de analitos presentes em baixas concentrações, a baixa frequência analítica – visto que é possível a decomposição de uma amostra por vez –, a possibilidade de contaminação associada ao tipo de papel utilizado para envolver a amostra, a necessidade de atenção contínua do operador, além da possibilidade de oxidação incompleta da amostra e a evaporação de compostos voláteis antes da queima (MESKO, 2008; KNAPP *et al.*, 1998).

Como exemplos de aplicação, podem ser destacados os trabalhos de Knapp *et al.* (1998) e Schramel e Hasse (1994), que avaliaram este método para o preparo de amostras biológicas (feno em pó, leite em pó, tecido de ostra,

músculo de bacalhau, fígado bovino, rim de porco) visando à posterior determinação da concentração de iodo. Cabe destacar que este método restringe-se ao preparo de amostras com matrizes de características predominantemente orgânicas e não foram encontrados relatos na literatura para o preparo de amostras inorgânicas como o cimento.

2.3.3.2 Bomba de Combustão

Este sistema consiste na combustão de amostras na forma de comprimidos, no interior de uma bomba de aço e na presença de excesso de oxigênio, sendo os produtos gasosos gerados absorvidos em solução adequada. A ignição é feita através do contato elétrico de dois eletrodos com a amostra, em que a combustão ocorre de maneira efetiva e em poucos segundos (MAGALHÃES *et al.*, 2010; MESKO, 2008). As principais vantagens associadas ao emprego dessa técnica são a obtenção de valores de carbono residual extremamente baixos, quando comparados aos sistemas de decomposição convencionais, e a possibilidade de combustão de maior massa de amostra em relação ao frasco de Schöniger (MESKO, 2008; KNAPP *et al.*, 1998). Entretanto, as desvantagens estão relacionadas a problemas de contaminação metálica por partes componentes da bomba, baixa eficiência de limpeza e baixa frequência de análise (MAGALHÃES *et al.*, 2010; MESKO, 2008).

Os trabalhos desenvolvidos por Fung (1995) e Dao (1996) exemplificam a aplicação dessa técnica em amostras de combustíveis e de resíduos orgânicos, respectivamente, para posterior determinação de halogênios. Este método de preparo de amostras, assim como o Frasco de Schöniger, não foi reportado na literatura para preparo de amostras com composição totalmente inorgânica.

2.3.3.3 Combustão Iniciada por Micro-ondas

A combustão iniciada por micro-ondas (MIC), proposta por Flores *et al.* (2004), associa as vantagens da decomposição por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas e a combustão em sistemas fechados. Assim, tem-se um método de preparo de amostras com as seguintes vantagens: baixos valores de branco, redução de tempo de decomposição, utilização de materiais inertes, uso de frascos de elevada pressão, baixos valores de carbono residual, elevada massa de amostra, adequabilidade à determinação de não metais, e uso de volume mínimo de reagentes (MESKO, 2008). A partir desses aspectos, a combustão iniciada por micro-ondas tem sido proposta nos últimos anos, tendo em vista que permite a decomposição de amostras de difícil dissolução, com recuperação quantitativa dos analitos (FLORES *et al.*, 2007).

Nesse método, adaptado para um forno de micro-ondas originalmente desenvolvido para decomposição por via úmida em sistema fechado (FLORES *et al.*, 2004), as amostras são compostas na forma de comprimidos em frascos fechados pressurizados com oxigênio, sobre um suporte de quartzo, (Figura 8), contendo 50 µl de solução de nitrato de amônio 6 mol l⁻¹, que funciona como iniciador de combustão. A etapa de ignição é promovida a partir do uso de radiação micro-ondas e, após a combustão, os analitos são absorvidos em uma solução apropriada. Ressalta-se que uma etapa de refluxo pode ser aplicada para auxiliar na recuperação quantitativa dos analitos.

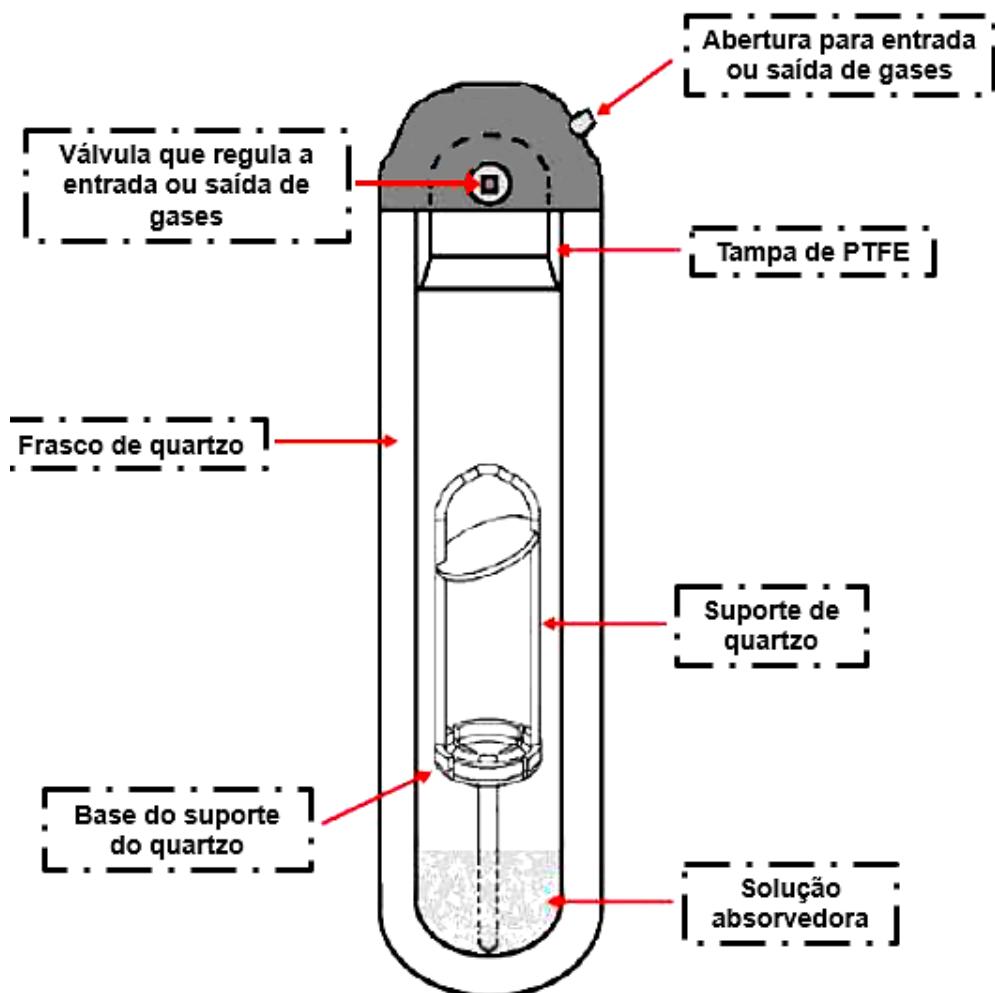


Figura 8. Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por micro-ondas (adaptada de MESKO, 2008).

O método de preparo de amostras por MIC tem seu uso relatado na literatura com subsequente determinação de halogênios em amostras de carvão (FLORES *et al.*, 2007), óleo bruto extrapesado (PEREIRA *et al.*, 2009), coque de petróleo (PEREIRA *et al.*, 2008), leite em pó, fígado bovino, farinha de trigo, amido de milho (MESKO *et al.*, 2010), camarão (HARTWIG, 2011), nanotubos de carbono (PEREIRA, 2010), elastômetos (MORAES, 2007), entre outras. Apesar de todas as vantagens apresentadas, a combustão de amostras inorgânicas é inviável. Portanto, esta técnica limita-se a decomposição de amostras orgânicas ou de composição majoritariamente orgânica.

O uso da MIC para o de preparo amostras com elevados teores de constituintes inorgânicos é bastante recente e, baseia-se na volatilização dos analitos através do aquecimento da porção inorgânica. Este aquecimento se dá

pela queima da fração orgânica da amostra e, ainda, quando necessário, com o uso de um auxiliar de volatilização, que a partir de sua queima fornece a energia necessária para a volatilização dos analitos. Cabe destacar que essa estratégia foi utilizada para a determinação de Hg, As, Cd e Pb em amostras de solo (PICOLOTO *et al.*, 2012; PICOLOTO *et al.*, 2013). Por se tratar de uma matriz com elevado teor de material inorgânico, a amostra de solo não pode ser totalmente decomposta por reações de combustão. Além disso, dependendo da proporção da fração orgânica/fração inorgânica, a combustão da porção orgânica pode não ser suficiente para fornecer energia para a volatilização completa dos analitos da fração inorgânica. A alternativa encontrada pelos autores nestes trabalhos foi misturar a amostra de solo à celulose microcristalina, utilizada como um auxiliar de volatilização. Esse material é facilmente decomposto por MIC e a energia liberada pela sua queima, como citado anteriormente, é utilizada para propiciar a volatilização dos analitos da amostra. Ainda, os autores utilizaram como solução absorvedora dos analitos, HNO_3 ($0,25 \text{ mol l}^{-1}$) para Hg seguida da determinação por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado por geração de vapor frio (CVG-ICP-MS) (PICOLOTO *et al.*, 2012) e uma mistura de HNO_3 (2 mol l^{-1}) e HCl (2 mol l^{-1}) para absorver Hg, As, Cd e Pb com posterior determinação por ICP-MS e ICP OES (PICOLOTO *et al.*, 2013). A principal vantagem da volatilização por MIC é a possibilidade de separação dos analitos da amostra, o que minimiza as interferências.

Contudo, até o presente momento esta estratégia de volatilização por MIC não foi utilizada para matrizes completamente inorgânicas como o cimento, assim como também não foi utilizada para a volatilização de halogênios.

2.4 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE CLORO E FLÚOR

As determinações de Cl e F são geralmente realizadas por técnicas analíticas como a cromatografia de íons (IC), a potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE), a espectrofotometria UV/Vis, a espectrometria de fluorescência de dispersão de raios-X e pelos métodos titrimétricos. As técnicas de espectrometria

de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), podem ser aplicadas para a determinação de Cl e outros halogênios, contudo é limitada para a determinação de F, devido ao elevado potencial de ionização deste elemento. Assim, a escolha da técnica de determinação irá depender do tipo de amostra, do analito a ser determinado e de sua concentração na amostra (KNAPP, 1998). Dentre essas técnicas, terão maior destaque neste item a ISE e a IC, visto que foram as técnicas empregadas no desenvolvimento deste trabalho.

2.4.1 Potenciometria com eletrodo íon-seletivo

A potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE) consiste em uma técnica analítica com grande aplicação em determinações de halogênios, como, por exemplo, nos trabalhos de Dressler *et al.* (2002), Angst *et al.* (2009a), e Antes *et al.* (2010).

Essa técnica de determinação é baseada na medida da diferença de potencial de uma célula eletroquímica e é empregada para a determinação direta de um determinado íon em uma amostra através do emprego de um eletrodo sensível ao íon. Essa diferença de potencial é gerada por um íon que migra por uma membrana seletiva e está diretamente relacionada com a concentração da espécie iônica.

Trata-se de uma técnica vantajosa em relação aos métodos clássicos de determinação de analitos, visto que dispensa vidrarias e reagentes empregados em técnicas volumétricas clássicas, além de ser uma alternativa viável para a substituição de alguns métodos instrumentais, devido seu baixo custo associado a boa exatidão (FERNANDES; KUBOTA; NETO, 2001).

Apesar disso, esta técnica é susceptível à interferência de outros íons. Para a determinação de Cl por ISE, por exemplo, muitos íons podem interferir como os íons cianeto, iodeto, brometo, carbonato, hidróxido e tiossulfato, assim como, algumas espécies de mercúrio (HARRIS, 2005; HANNA, 2012). Para minimizar algumas dessas interferências, geralmente, utilizam-se soluções que

auxiliam na manutenção da força iônica da solução e que servem para ajustar e manter o pH em uma determinada faixa considerada adequada para a determinação deste analito. As soluções comumente empregadas são a solução ISA (*Ionic Strength Adjusting*) e o tampão de pH de ácido acético/acetato de sódio (pH=4,75). Para a determinação de F por ISE, o número de interferentes diminui, apesar disso, deve-se ter cuidado ao realizar a determinação em soluções que apresentem elevados teores de hidróxido, ou até mesmo de hidrônio quando o pH da solução for inferior a 5. Além disso, a presença de Al³⁺ e/ou Fe³⁺ em solução irá interferir diretamente na determinação da concentração de fluoretos por ISE, visto que estes metais formam complexos estáveis na presença de flúor. Portanto, para a determinação de F, utiliza-se uma solução tampão de ajuste da força iônica (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer - TISAB*). Este tampão, além de manter o pH e a força iônica da solução constante durante a etapa de determinação, complexa-se com Fe³⁺ e Al³⁺ eliminando as interferências que esses íons causam (TZIMOU-TSITOURIDOU *et al.*, 1985; HANNA, 2012).

Apesar das diversas interferências, essa técnica foi aplicada para a determinação de cloro e/ou flúor em variados tipos de amostras, como, por exemplo, em rochas graníticas (HAYNES, 1977), carvão (GAO, 1984; SREDOVIĆ, 2010), materiais geológicos (HALL, 1986; RICE, 1987), materiais biológicos (LANGENAUER, 1993; ČÁPKA, 2004), alimentos (PONIKVAR, 2007), cimento (NOGUCHI, 2009), nanotubos de carbono (ANTES, 2012), entre outras. É possível perceber pelas aplicações apresentadas que o uso dessa técnica não é recente e que ainda hoje é bastante utilizada. Além disso, pode-se notar que, em geral, os métodos de preparo de amostra empregados permitem a total separação dos analitos da matriz da amostra. Esse pode ser considerado um fator fundamental para a obtenção de soluções livres de possíveis interferentes, no entanto, mesmo com os avanços na área de química analítica, são poucos os métodos de preparo de amostra que possibilitam a separação dos analitos da matriz da amostra. Este pode ser um dos motivos pelo qual não se encontram muitos trabalhos na literatura que descrevem o uso dessa técnica para a determinação de Cl e/ou F.

Portanto, é evidente a necessidade de alguns cuidados para poder utilizar essa técnica de forma que não se obtenham resultados errôneos. Além disso, a

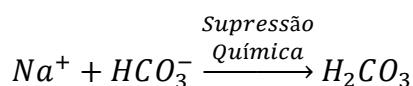
utilização de uma etapa de preparo de amostras adequada e que propicie a separação completa do analito da matriz da amostra, torna-se ideal para a aplicação da ISE.

2.4.2 Cromatografia de íons

Uma das técnicas de determinação elementar com grande aplicação no campo das determinações de halogênios é a cromatografia de íons (IC). Essa técnica se baseia em um processo de separação dos componentes da amostra, os quais podem se distribuir em duas fases: fase móvel e fase estacionária. O que ocorre é uma reação química estequiométrica entre os íons de uma solução (fase móvel) e uma substância sólida contendo os grupos funcionais (fase estacionária), que podem fixar íons como resultado de forças eletrostáticas. O mecanismo de interação com a fase estacionária é a troca iônica, sendo as colunas utilizadas constituídas por um grupo funcional carregado (SO_3^- , COO^- , NH_3^+ , NR_3^+) ligado a uma matriz polimérica. A fase móvel também contém espécies iônicas ocorrendo, assim, uma competição entre a distribuição das espécies presentes na amostra entre a fase móvel e a fase estacionária (MEYER, 1998). Essa separação pode ser realizada de forma isocrática – sem a variação da concentração da fase móvel durante a eluição dos analitos – ou pela aplicação de gradientes de concentração.

Após a separação, a detecção pode ser feita através das diferentes propriedades dos analitos, como, por exemplo, a diferença de potencial, o índice de refração, a condutividade, entre outras. Apesar disso, em geral, a detecção é realizada pela medida da condutividade das espécies iônicas presentes na amostra. No entanto, devido a condutividade ser uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução, podem ocorrer interferências causadas pela elevada condutividade dos íons presentes na fase móvel, principalmente devido ao íon sódio, impossibilitando dessa forma a quantificação de outros íons. O Na^+ é oriundo das fases móveis utilizadas para a eluição dos analitos na cromatografia aniônica, que utilizam, geralmente, NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH . A elevada condutividade ocasionada pela presença deste íon pode ser eliminado

através do uso de um supressor, que permite a troca desses íons por espécies que contribuem para uma condutância, relativamente, baixa ou nula. Um exemplo prático dessa troca é a substituição do íon Na^+ , presente na fase móvel utilizada, por H^+ oriundo da supressão química, como demonstrado na reação 3. Essa troca gera H_2CO_3 que é fracamente dissociado e apresenta condutividade bem inferior à apresentada quando o íon sódio está presente. Essa estratégia diminui consideravelmente o ruído de fundo (*background*) e contribui satisfatoriamente com o aumento expressivo na sensibilidade da técnica (MEYER, 1998).



Reação 3.

A cromatografia iônica oferece algumas vantagens importantes ao analista como a alta sensibilidade; a possibilidade de determinação de espécies iônicas orgânicas e inorgânicas; baixo custo quando comparado as técnicas espectrométricas; curto tempo de análise; pequenos volumes de amostra; ampla faixa linear; entre outras.

Como desvantagem desta técnica, pode-se citar a suscetibilidade a interferências de caráter iônico. Belcher *et al.* (1961) e Burns *et al.* (1983) relatam que esse tipo de interferência pode ocorrer na determinação de halogênios por IC quando a amostra é submetida a métodos de combustão para o preparo de amostras. Os autores destacam que após a decomposição de amostras por esses métodos, os compostos halogenados de bromo, cloro e iodo podem ser transformados, respectivamente, em bromato, clorato e iodato. É a presença destes compostos que pode ocasionar problemas durante a determinação por cromatografia de íons.

As espécies bromato e clorato interferem diretamente na concentração total de cloro e bromo. O tempo de retenção do íon bromato, por exemplo, é o mesmo do íon cloreto e, portanto, pode causar o aumento da concentração de cloretos em solução, visto que o detector não é capaz de separar estes analitos (DALLAGO, 2005). Além das interferências de sobreposição de sinais, ainda existe a supressão dos sinais de cloreto e brometo devido a formação de,

respectivamente, clorato e bromato. Para iodato, o tempo de retenção, geralmente, coincide com o tempo de retenção para fluoreto e, novamente, a detecção por condutividade não é seletiva para determinar cada uma destas espécies separadamente (MESKO, 2008). Apesar disso, Mesko (2008) e Pereira (2007) mostraram em seus trabalhos que a Combustão Iniciada por Micro-ondas (MIC), devido as suas características – como as elevadas temperaturas – fornece soluções livres desses interferentes e adequadas para a determinação de halogênios por IC.

Portanto, é possível constatar que a determinação por IC pode ser bastante apropriada para a determinação de halogênios em diferentes tipos de amostras, desde que a etapa de preparo de amostras seja suficientemente adequada. Cabe ressaltar, como demonstrado anteriormente, que a combinação da MIC como método de preparo de amostras somada a determinação por IC pode ser uma proposta bastante atrativa para a determinação de halogênios em diversos tipos de amostras.

Ainda, como alternativas para minimizar os problemas de interferências para a IC, podem ser utilizadas consecutivas diluições das amostras o que, consequentemente, prejudica os limites de detecção para os analitos, ou, ainda, a utilização de sistemas que permitam um pré-tratamento da amostra e remoção da matriz como, por exemplo, a utilização de uma coluna de troca iônica anterior à coluna de separação (SCHMIDT, 2004).

Cabe destacar, que essa técnica foi aplicada para a determinação de halogênios em diversas matrizes, como por exemplo, de cimento (NOGUCHI, 2009), carvão (BETTINELLI, 2002; MESKO, 2008), petróleo extrapesado (PEREIRA, 2007), coque petroquímico (MESKO, 2008; PEREIRA, 2007) e, ainda, para alimentos (MESKO, 2008), entre outras diversas. Nestes trabalhos, pode-se perceber algo em comum, a etapa de preparo das amostras. Os métodos de preparo utilizados nesses trabalhos são a piroidrólise e a MIC. Estes métodos permitem a separação adequada dos analitos da matriz da amostra. Ainda, pode-se salientar as elevadas temperaturas alcançadas nesses métodos, que acabam inibindo a formação de algumas espécies interferentes.

2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO EM CIMENTO PORTLAND

Existem diversos métodos oficiais que visam a determinação de cloro em amostras de cimento Portland. Destacam-se os métodos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e da *British Standards* (BS). Com exceção do método da ABNT, o preparo de amostras, em geral, baseia-se na extração dos analitos utilizando ácido nítrico diluído.

A NBR 14832:2002 da ABNT descreve dois procedimentos para a determinação de cloreto total e um para cloreto solúvel em água. O método de preparo de amostra utilizado nos dois procedimentos para determinação de cloreto total é a fusão alcalina e o que diferencia esses procedimentos é o agente fundente empregado. Para a determinação de cloreto solúvel em água, o método de preparo utilizado é a extração com aquecimento convencional, utilizando água como solução extratora. A determinação da concentração de cloreto nessas soluções é realizada por potenciometria com eletrodo íon seletivo através do método de adição.

Nos métodos C114-13 da ASTM e BS EN 196-1:2005 da BS, o preparo das amostras é realizado por extração ácida com aquecimento convencional. Em seguida, a concentração dos analitos é determinada por titulação potiométrica.

Esses métodos apresentam desvantagens que podem vir a comprometer a confiabilidade dos resultados. A principal desvantagem está relacionada com a grande probabilidade de perda dos analitos por volatilização, pois todos esses métodos empregam aquecimento em frasco aberto, seja para a fusão da amostra ou apenas para a extração dos analitos. Além disso, são métodos propensos a contaminação, pois fazem uso de diversos reagentes e apresentam um número elevado de etapas, que compromete também a frequência de análise.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Os métodos de preparo de amostras empregados neste trabalho como a volatilização por MIC e a MW-AE foram realizados em um sistema com aquecimento por radiação micro-ondas Multiwave 3000® (Anton Paar) equipado com um rotor com capacidade para oito frascos, conforme mostra a Figura 9.



Figura 9. Equipamento utilizado para o preparo das amostras de cimento Portland: A) Forno de micro-ondas Multiwave 3000® e B) rotor equipado com oito frascos.

No caso da volatilização por MIC, utilizou-se um sistema equipado com oito frascos de quartzo, com volume interno de 80 ml, enquanto que para a extração, utilizou-se frascos de politetrafluoretíleno (PTFE) com volume interno de 100 ml, como pode ser visualizado na Figura 10, em (A) e (B), respectivamente.

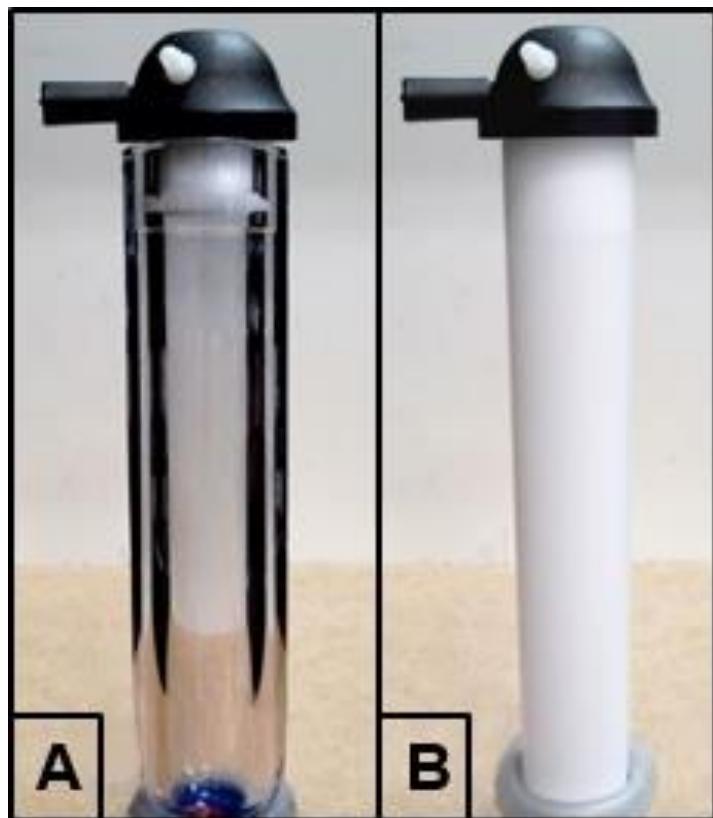


Figura 10. Frascos utilizados nos procedimentos que empregam a radiação micro-ondas: A) frasco de quartzo utilizado na volatilização por MIC e B) frasco de PTFE utilizado na MW-AE

Para a realização da volatilização por MIC também foi necessário o uso de um dispositivo de quartzo no interior do frasco, que serviu como suporte para a amostra. Além disso, esse dispositivo também serve para evitar que a tampa do frasco seja atingida por chamas provenientes da combustão. (MESKO *et al.*, 2008).

A determinação do tamanho de partícula das amostras de cimento Portland foi realizada empregando o equipamento Mastersizer® 2000 (Malvern Instruments).

As pesagens foram feitas em uma balança analítica modelo AY220 (Marte), com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g. O potencial hidrogeniônico das soluções foi medido com um medidor de pH modelo mPA-210 (Tecnopon).

Para a confecção dos comprimidos de amostra, levados à volatilização por MIC, utilizou-se uma prensa hidráulica de aço inoxidável modelo SSP-10

(Shimadzu) com pressão máxima de 10 toneladas, e punções em aço inoxidável, com 12 mm de diâmetro.

Uma capela de fluxo laminar, classe 100, modelo CFLH – 09 (Veco) e uma estufa convencional modelo 400/2ND (DeLeo) foram utilizadas para a secagem de materiais diversos, e um banho de ultrassom modelo USC – 1800 A (Unique), com frequência de 40 kHz, foi utilizado para a descontaminação dos papéis filtro e invólucros de polietileno utilizados na MIC.

Uma chapa de aquecimento com agitação magnética modelo RH Basic 2 (IKA), foi utilizada na execução do método descrito pela ASTM e nas determinações por ISE.

A determinação da concentração de cloro e flúor nas amostras de cimento foi realizada em um cromatógrafo de íons com detector de condutividade modelo 861 advanced compact IC (Metrohm). Utilizou-se uma coluna de troca aniônica com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico), modelo Metrosep A Supp 5 (250 x 4 mm d.i., 5 mm de diâmetro de partícula, Metrohm) e uma coluna-guarda de mesmo material de preenchimento da coluna de troca iônica, modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard (5 x 4 mm d.i., 5 mm de diâmetro de partícula, Metrohm).

A determinação desses analitos foi executada utilizando também um potenciômetro digital modelo HI 3221 pH/ORP/ISE Meter (Hanna), equipado com um eletrodo combinado íon seletivo para cloreto modelo HI 4107 (Hanna) e um eletrodo combinado íon seletivo para fluoreto modelo HI 4110 (Hanna), respectivamente.

3.2 REAGENTES

No preparo das soluções, diluição das amostras e limpeza dos materiais, foi utilizada água de elevada pureza, destilada em sistema de destilação e purificada em um sistema de purificação (Megapurity). Além disso, todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico ou de alta pureza.

As soluções de hidróxido de amônio (NH_4OH), utilizadas como solução absorvedora na MIC e como solução extratora na MW-AE, foram preparadas a

partir da dissolução do sal correspondente (Synth). Também como solução extratora na MW-AE, foi utilizada uma solução 6 mol l⁻¹ de HNO₃, preparada a partir da diluição do reagente concentrado (Synth). Como iniciador de combustão, foi utilizada uma solução de nitrato de amônio (NH₄NO₃) 6 mol l⁻¹, que foi preparada a partir da dissolução do sal correspondente (Merck) em água ultrapura.

Com intuito de auxiliar na volatilização de cloro e flúor a partir da amostra de cimento por MIC, foram avaliados o uso de celulose microcristalina de grau farmacêutico ou grafite em pó fino com pureza de 99,99% (Merck). Para a pressurização dos frascos de decomposição, utilizados na volatilização por MIC, oxigênio comercial (White Martins) foi utilizado.

Para a execução do método da ASTM (C114-13) foram utilizadas soluções de NaCl e HNO₃ – preparadas a partir dos respectivos reagentes, e de nitrato de prata 0,05 mol l⁻¹ preparada a partir da dissolução de AgNO₃ em água ultrapura (Platlab). Além disso, uma solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Belga) e um corante alaranjado de metila (Baker) preparado em meio alcoólico, foram utilizados.

Na determinação por cromatografia de íons foram utilizadas soluções de Na₂CO₃ 3,2 mmol l⁻¹/ NaHCO₃ 1,0 mmol l⁻¹ – como fase móvel – e H₂SO₄ 200 mmol l⁻¹ – como solução regeneradora do sistema de supressão. Essas soluções foram preparadas a partir de Na₂CO₃ p.a. (Synth), NaHCO₃ p.a. (Merck) e H₂SO₄ concentrado (Proquímios), respectivamente.

Na determinação de Cl por ISE, fez-se necessário o uso de uma solução tampão de acetato de amônio (HI 70467, Hanna) para garantir o ajuste e o condicionamento da concentração hidrogênionica e da força iônica da solução. Para a determinação de F, foi necessário o uso da solução tampão TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)

As soluções utilizadas para a calibração dos instrumentos de medição foram obtidas a partir da dissolução de sais de cloreto de sódio p.a. (Merck) ou fluoreto de sódio (Merck), dissolvidos em água ultrapura ou NH₄OH.

3.3 DESCONTAMINAÇÃO DE MATERIAIS DIVERSOS

Todas as vidrarias e materiais utilizados neste trabalho foram previamente descontaminados com solução de HNO_3 10 % (v/v), álcool etílico absoluto (Vetec) e água ultrapura.

Os materiais da prensa hidráulica foram previamente descontaminados com álcool etílico absoluto a 80 °C por, aproximadamente, 30 minutos.

Os filmes de polietileno que foram usados como invólucros das amostras, assim como os papéis filtro empregados na MIC, foram descontaminados a partir da adaptação de procedimento proposto na literatura (PEREIRA, *et al.*, 2007). Para isso, imergiu-se os invólucros ou papéis filtros em álcool etílico 20% (v/v) por 20 minutos em banho de ultrassom. Em seguida, os materiais foram lavados com água ultrapura e secos em capela de fluxo laminar.

Os frascos e os suportes de quartzo, assim como os frascos de PTFE utilizados foram descontaminados com HNO_3 concentrado sob aquecimento em forno de micro-ondas. O programa de irradiação empregado foi de 1400 W por 10 minutos, seguida de 20 minutos a 0 W (etapa de resfriamento). Previamente ao preparo de amostra por volatilização ou extração, esse procedimento de descontaminação foi repetido, utilizando água ultrapura, em substituição ao ácido nítrico concentrado.

3.4 AMOSTRAS

Neste trabalho, quatro lotes de cimento Portland, pertencentes à duas marcas, foram analisados. Essas amostras foram obtidas em áreas de construção, ou seja, diretamente do local de uso, e armazenadas em frascos de polietileno, previamente descontaminados com HNO_3 10% (v/v) e secos, para posterior análise.

As quatro amostras coletadas são da classe CP IV-32 e foram identificadas como CP-1A e CP-1B, pertencentes à marca 1, e CP-2A e CP-2B, pertencentes à marca 2. Uma dessas amostras foi escolhida aleatoriamente para

a realização das otimizações e posterior avaliação do método proposto para a determinação de cloro e flúor.

Para avaliar a exatidão do método proposto, os materiais de referência certificados FLX-CRM 101 (*Cement*); PACS-2 (*Sediment Marine*) e NIST 1566a (*Oyster Tissue*) foram avaliados. Esses materiais foram previamente secos em estufa de acordo com as recomendações do fabricante. Também foram realizados ensaios de recuperação e comparações dos resultados obtidos por diferentes técnicas (ISE e IC), assim como por diferentes métodos (oficial e proposto).

3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E TAMANHO DE PARTÍCULA

O teor de umidade das amostras de cimento foi determinado segundo a NBR 6945, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Para isso, uma massa aproximada de 50 g de amostra de cimento foi pesada e transferida para uma cápsula de porcelana previamente seca. A amostra foi seca em estufa a 105 ± 5 °C até obtenção de massa constante.

A escolha dessa norma se deu pela ausência de métodos específicos para determinação do teor de umidade no cimento. O método utilizado é indicado para materiais refratários e, segundo a NBR 8826 que descreve a terminologia para esses materiais, pode ser aplicado à determinação do teor de umidade no cimento.

Para a determinação do tamanho de partícula, uma alíquota da amostra de cimento foi misturada com água, utilizada como dispersante, e introduzida na célula de dispersão do equipamento Mastersizer® 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido).

3.6 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS (MW-AE)

Para a execução desse método, aproximadamente 1 g de amostra de cimento foi transferido para frascos de PTFE, nos quais, posteriormente, foram adicionados 6 ml de solução extratora – H₂O, NH₄OH (50 mmol l⁻¹), NH₄OH (100 mmol l⁻¹) ou HNO₃ (6 mol l⁻¹). Em seguida, os frascos foram fechados, fixados ao rotor e submetidos ao programa de irradiação com micro-ondas, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Programa de irradiação empregado na extração assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado.

Etapa	Potência (W)	Tempo de permanência (min)	Exaustão
1	600	45	Fan 1
2	0	20	Fan 3*

Taxa de aumento de pressão: 0,5 bar s⁻¹; temperatura máxima: 240 °C; pressão máxima: 60 bar;

*Etapa de resfriamento.

As soluções obtidas após o término do programa de irradiação foram filtradas em papel de filtração com porosidade média, previamente descontaminado com HNO₃ 10% (v/v), diretamente para um balão volumétrico de 25 ml que foi aferido com água ultrapura. Por fim, as concentrações de Cl e F foram determinadas por IC ou ISE.

3.7 VOLATILIZAÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS

Pelo fato da amostra de cimento Portland ter em sua composição quase que unicamente constituintes inorgânicos e, por isso, não ser adequada à decomposição por combustão, foram estudados diversos parâmetros para possibilitar a liberação dos analitos, a fim de que fosse possível a volatilização de Cl e F por MIC. Esses experimentos foram realizados da seguinte forma: as amostras de cimento foram pesadas e misturadas com um auxiliar de volatilização (celulose ou grafite). Após, as amostras foram dispostas, na forma

mais adequada, sobre um suporte de quartzo, que continha um disco de papel filtro umedecido com 50 µl de solução de NH₄NO₃ 6 mol l⁻¹. Sendo assim, esse suporte foi colocado dentro de um frasco de quartzo previamente preenchido com 6 ml de solução absorvedora. Por fim, os frascos foram fechados, fixados ao rotor, pressurizados com 20 bar de O₂ durante 50 segundos e submetidos ao programa de irradiação apresentado na Tabela 6. Cabe destacar que a massa de papel filtro utilizada como iniciador da combustão, a concentração e o volume de solução de NH₄NO₃, assim como a pressão de O₂ utilizada no desenvolvimento deste método foram baseados em trabalhos anteriores (FLORES *et al.*, 2004; MESKO *et al.*, 2008).

Tabela 6. Programa de irradiação utilizado no processo de volatilização por combustão iniciada por micro-ondas.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo de permanência	Exaustão
1	1400	-	50 seg	Fan 1
2	0	-	3 min	Fan 1
3*	1400	-	0, 5 ou 10 min	Fan 1
4	0	-	20 min	Fan 3**

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s⁻¹, temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar; *Etapa de refluxo a ser otimizada, **Etapa de resfriamento.

As soluções resultantes foram aferidas a 25 ml com água ultrapura e reservadas para a determinação de Cl e F por IC ou ISE. A seguir, são relatados todos os estudos de otimização realizados para a volatilização de Cl e F por MIC.

3.7.1 Avaliação do Tempo de Ignição e Combustão

Esse estudo foi realizado para avaliação do comportamento dos auxiliares de volatilização e contribuiu para a escolha do auxiliar de volatilização. Os tempos de ignição e combustão da amostra de cimento foram verificados através de sua queima com grafite ou celulose na proporção de 100 mg de amostra para

300 mg de auxiliar na presença de água como solução absorvedora e sem a utilização da etapa de refluxo. Além disso, foi necessário o uso de uma função do software do equipamento de micro-ondas (Anton Paar, Áustria) que não exigiu alguns dos itens de segurança. A partir disso, foi possível a utilização do equipamento sem o uso da capa de proteção do rotor. Ainda, a capa de proteção de um dos frascos de quartzo foi adaptada com um corte frontal e, através dessa abertura, foi possível visualizar o processo de combustão. Cabe destacar que o uso desses artifícios é perigoso, visto que o sistema opera sem os principais itens de segurança, e não deve ser realizado sem a presença de um profissional treinado.

3.7.2 Formas de Manipulação das Amostras para a Volatilização por Combustão Iniciado por Micro-ondas

Foram avaliadas diversas formas de manipulação das amostras para a volatilização dos analitos por MIC: prensadas na forma de comprimidos, as quais foram submetidas a diferentes pressões (2 e 8 t) ou envoltas com invólucros de polietileno. Nesse caso, os invólucros foram fechados com o auxílio de uma pinça e selados por aquecimento – o excesso de polietileno foi removido. Para esse experimento inicial, a massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 100 mg e a de auxiliar de volatilização em torno de 200 mg. A Figura 11 apresenta a amostra de cimento misturada com grafite (A) ou celulose microcristalina (B) na forma de comprimido ou invólucro.

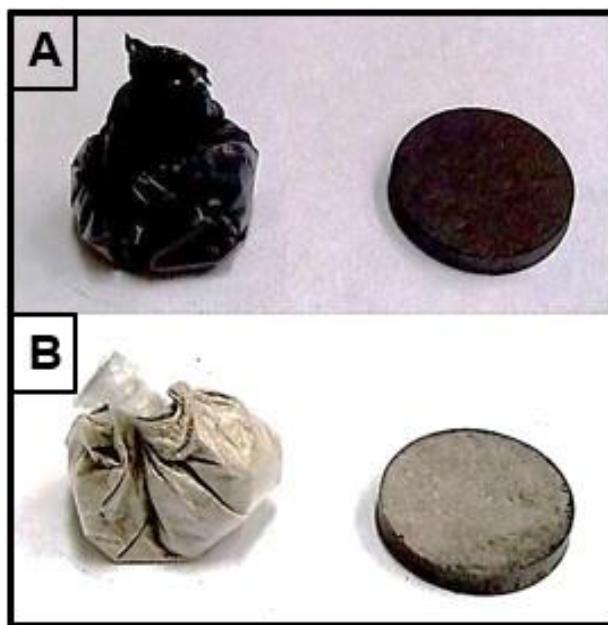


Figura 11. Invólucro e comprimido da amostra de cimento misturado com: A) grafite; B) celulose microcristalina.

3.7.3 Otimização da Massa de Cimento e Auxiliar de volatilização

Após os estudos iniciais utilizando auxiliar de volatilização, diferentes massas de amostra foram avaliadas. As massas de amostra variaram de 50 a 300 mg e a dos auxiliares de volatilização de 200 a 600 mg.

Neste estudo, a pressão máxima do sistema obtida durante a etapa de combustão foi avaliada. A pressão do sistema foi verificada através de sensores e avaliada em todos os casos com o intuito de verificar a massa máxima de amostra que poderia ser utilizada para a volatilização, sem o risco de aumento excessivo de pressão durante a etapa de combustão.

3.7.4 Avaliação do Tempo de Refluxo e da Solução Absorvedora

Após a avaliação do comportamento dos auxiliares de volatilização, da forma de introdução da amostra na MIC e da relação massa de amostra/massa

de auxiliar de volatilização mais adequada, foi feito um estudo relacionado ao tempo de refluxo após a volatilização dos analitos por MIC. Para este estudo, foram avaliadas condições com 0, 5 ou 10 minutos de irradiação de micro-ondas.

Como solução absorvedora para os analitos volatilizados, foram avaliadas água ultrapura ou soluções de NH₄OH (10, 25, 50, 100, 150 ou 200 mmol L⁻¹).

3.8 DETERMINAÇÃO DE CI E F POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS OU POTENCIOMETRIA COM ELETRODO ÍON SELETIVO

Após a execução dos métodos de extração e volatilização em forno micro-ondas, a determinação da concentração de cloro e de flúor foi realizada por IC ou por ISE. Na Tabela 7 são apresentados alguns dos parâmetros que foram utilizados para a determinação por IC.

Tabela 7. Parâmetros empregados na determinação de Cl e F por IC.

Parâmetros	IC
Eluente	3,2 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃ /1,0 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃
Fluxo do eluente	1,0 ml min ⁻¹
Volume de injeção	20 µl
Modo de integração do sinal	Área de pico

As curvas de calibração utilizadas na determinação de Cl e F por IC e ISE foram feitas com soluções padrão em diferentes faixas de concentração. Para Cl por IC e ISE, a faixa de concentração utilizada foi de 0,25 a 2,25 mg L⁻¹ e 0,1 a 1,0 mg L⁻¹, respectivamente. A determinação de F por IC foi realizada na mesma faixa de concentração que para Cl, no entanto, por ISE a faixa de concentração foi de 0,025 a 0,5 mg L⁻¹. Todas as soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de Cl e F. Além disso, as curvas foram preparadas de acordo com o meio em que a amostra se encontrava no momento da análise, ou seja, em água ultrapura ou NH₄OH nas diferentes concentrações avaliadas. O objetivo disso foi evitar possíveis erros na etapa de determinação dos analitos.

Na determinação por ISE, foi necessário o uso de soluções para controlar a variação da força iônica e para ajustar o pH. Para a determinação de Cl, fez-se necessário a utilização do tampão de pH de ácido acético/acetato de sódio (pH=4,75) numa proporção de 1:50, enquanto que para a determinação de flúor utilizou-se a solução TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*) na proporção de 1:1.

3.9 LIMITES DE DETECÇÃO

O limite de detecção dos métodos avaliados foi realizado de acordo com método sugerido pelo Inmetro (INMETRO, 2010). Esse método é apresentado na Eq. 1 e emprega a concentração em solução do branco da amostra como variável.

$$LOD = \bar{x} + t_{(n-1,1-\alpha)} \times S$$

Equação 1.

Nessa equação, \bar{x} é a média das medidas do branco da amostra; t é um fator numérico oriundo da distribuição de Student, e S é o desvio padrão de no mínimo 7 medidas do branco da amostra. Em todos os casos as aferições, as massas de amostra e os fatores de diluição, quando necessários, foram considerados.

3.10 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO PROPOSTO E APLICAÇÃO

A exatidão do método para Cl foi avaliada através da análise de dois materiais de referência certificados (CRMs) e comparação dos resultados obtidos a partir de diferentes técnicas e diferentes métodos. Para F, foram realizados ensaios de recuperação com CRM na forma sólida.

Os CRMs utilizados para a realização dos experimentos foram o FLX-CRM 101 (*Cement*), PACS-2 (*Marine Sediment*) e NIST 1566a (*Oyster Tissue*), como já mencionados no subitem 3.4.

Para a avaliação de Cl, assim como as amostras de cimento, os CRMs FLX-CRM 101 e PACS-2 foram misturados ao auxiliar de volatilização na proporção mais adequada e submetidos ao método proposto nas condições escolhidas. A determinação dos analitos foi realizada por cromatografia de íons (IC).

Nos caso de F, foram realizados ensaios de recuperação de F no cimento, nos quais 50 mg de amostra de cimento foram misturados com 50 mg do CRM NIST 1566a e, ainda, com 300 mg de celulose. A mistura foi envolta por filme de polietileno, selada e submetida ao mesmo procedimento das amostras.

Os resultados obtidos pelo método oficial da ASTM (C114-13) e pelo método MW-AE foram comparados com os resultados obtidos pelo método proposto. Além disso, pelo fato de não existir método oficial para a determinação de F, a concentração desse elemento foi determinada por ISE e por IC.

Por fim, o método foi aplicado para a determinação da concentração de Cl e F nas diferentes amostras de cimento Portland, descritas no subitem 3.4.

3.11 DETERMINAÇÃO DE CLORETOES POR MÉTODO OFICIAL

O método C114-13, recomendado pela ASTM para a determinação de cloretoes solúveis em ácido, foi executado com o intuito de avaliar a exatidão dos métodos aplicados. Esse método é baseado em uma extração ácida seguida de titulação potenciométrica.

Para a sua execução, cerca de 5 g de cimento foram transferidos para um béquer de 250 ml e dispersos com água ultrapura. Em seguida, HNO₃ 1:1 e peróxido de hidrogênio 30% (v/v) foram adicionados. A partir disso, acrescentou-se três gotas do indicador laranja de metila, sob agitação e, após, o béquer foi coberto com um vidro relógio e mantido em repouso. Em seguida, algumas gotas de HNO₃ 1:1 foram adicionadas e a solução foi aquecida rapidamente até a ebólusão, sendo retirada imediatamente do aquecimento e resfriada.

A solução resultante foi filtrada e o béquer, assim como o resíduo sólido, foram lavados com água ultrapura com o cuidado de não exceder o volume final de 175 ml. Por fim, o filtrado foi transferido para o béquer de origem para posterior determinação do teor de cloro.

A determinação do analito foi realizada por titulação potenciométrica com eletrodo íon seletivo e a utilização de AgNO_3 0,05043 mol l^{-1} como agente titulante. A titulação foi realizada após sucessivas adições de 0,1 ml de agente titulante e posterior estabilização do potencial após cada adição. As adições foram interrompidas após a ocorrência de uma variação considerável no potencial, que é característica do ponto de viragem dos métodos de titulação potenciométrica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E TAMANHO DE PARTÍCULA

O teor de umidade das amostras utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho foi determinado segundo método da ABNT, descrito no item 3.5 (*Materiais e Métodos*).

Não existe legislação que limite o teor de umidade em cimento. Portanto, esse experimento teve como principal objetivo avaliar se o teor de água presente na amostra de cimento poderia comprometer a eficiência do processo de volatilização. A energia fornecida pelo auxiliar de volatilização poderia estar sendo utilizada para a volatilização de água, o que poderia acarretar na volatilização incompleta dos analitos devido a energia ser insuficiente. Além disso, a determinação do teor de umidade destas amostras é de grande relevância para a correta expressão dos resultados encontrados.

Assim, a Tabela 8 apresenta os teores de umidade médios obtidos para as amostras pertencentes aos dois lotes de cada marca.

Tabela 8. Teores de umidade médios obtidos para as amostras de cimento Portland após ensaio descrito na NBR 6945 (n=3).

Marca	Amostra	Teor de umidade ($\bar{x} \pm s$)
1	CP 1 – IV 32	0,20 ± 0,01 %
2	CP 2 – IV 32	0,22 ± 0,03 %

Como pode ser observado, o teor de umidade nos cimentos analisados é baixo e, provavelmente, não influenciará no processo de volatilização dos analitos durante a etapa de combustão. Após a realização desse experimento, as amostras foram secas em estufa a aproximadamente 105 °C até peso constante e em seguida armazenadas em recipientes fechados.

Quanto ao tamanho de partícula, cabe destacar que esse parâmetro é de grande importância nos procedimentos de extração. A NBR 14832:2002 da

ABNT, por exemplo, que descreve procedimentos para a determinação de cloretos totais (Fusão) e solúveis em água (Extração com água) para amostras de cimento Portland, recomenda que o tamanho de partícula da amostra seja inferior a 75 µm. Isto ocorre porque quanto maior o tamanho da partícula menor será a área superficial de contato com o meio extrator e, assim, menor será a concentração dos analitos extraída. Isso se aplica também para o método de volatilização por MIC, pois quanto maior o tamanho da partícula, mais energia será necessária para volatilizar os analitos contidos em seu interior.

O tamanho de partícula das amostras de cimento que foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho foi sempre inferior a 10 µm. Isso quer dizer que o método desenvolvido é apropriado para amostras de cimento Portland que apresentem tamanho de partícula inferior ou semelhante ao obtido nesta determinação.

4.2 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS (MW-AE)

As técnicas de extração empregando diferentes soluções extratoras têm sido bastante empregadas para a determinação de diversas espécies em amostras de cimento Portland. Além disso, dependendo do analito, até mesmo água pode ser utilizada como solução extratora como, por exemplo, para a extração de cloro em cimento Portland (PAVLÍK, 2000). Foi com base nesses estudos que se propôs avaliar diferentes soluções extratoras para a extração assistida por radiação micro-ondas de Cl e F, cujos resultados determinados por IC, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Concentração de Cl e F da amostra CP-1A após extração assistida por radiação micro-ondas e determinação por IC ou ISE ($\bar{x} \pm \text{sd}$, mg kg⁻¹, n=3).

Solução Absorvedora	Cloro	Flúor
H ₂ O	323 ± 27	<35,91 ^b
NH ₄ OH (50 mmol l ⁻¹)	317 ± 29	< 35,91 ^b
NH ₄ OH (100 mmol l ⁻¹)	271 ± 24	< 35,91 ^b
HNO ₃ (6 mol l ⁻¹)	303 ± 37 ^a	n.d.

^a Resultado obtido por ISE;

^b LOD para F, obtido por IC.

De acordo com os valores obtidos é possível constatar que não existem diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) para as concentrações de Cl após extração com H₂O, NH₄OH (50 ou 100 mmol l⁻¹) ou HNO₃ 6 mol l⁻¹. A determinação de Cl foi realizada por IC para as extrações com água ultrapura e soluções alcalinas. Contudo, é importante enfatizar que quando HNO₃ 6 mol l⁻¹ foi utilizado, não foi possível fazer as determinações por IC, mesmo após ajuste do pH, devido principalmente a elevada concentração de íons nitrato em solução. Para contornar esse problema, a determinação de Cl nas amostras provenientes da extração em meio de HNO₃ 6 mol l⁻¹ foi realizada por ISE. Os RSDs para as determinações de Cl empregando qualquer uma das soluções extratoras ficaram compreendidos entre 8 e 13%, sendo o menor valor obtido quando H₂O foi utilizada. O limite de detecção calculado para Cl por IC utilizando água como solução extratora mostrou-se adequado para as referidas determinações (11,93 mg kg⁻¹).

Entretanto, todas as determinações de F por IC ficaram abaixo do limite de detecção do método quando foi utilizada água como solução extratora (35,91 mg kg⁻¹). Esse limite foi adotado como referência para os outros meios avaliados pois se espera que a extração utilizando água ultrapura apresente brancos com menores valores de concentração e, consequentemente, um menor limite de detecção. Portanto, tendo em vista a concentração muito pequena de flúor extraído, é possível afirmar que nenhum dos meios extratores avaliados foi eficiente para a extração desse analito a partir da amostra de cimento Portland. Apesar disso, no que refere-se a determinação de Cl, pôde-se perceber que o método é eficiente para a extração deste analito na amostra de cimento Portland.

Cabe destacar que a solução extratora mais adequada a ser utilizada nesse caso é a água ultrapura, pois apresentou menores desvios (8%) e, além disso, trata-se de uma solução que não apresenta riscos em seu manuseio ou descarte.

4.3 VOLATILIZAÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS

Diversos estudos foram realizados com o intuito de propiciar as melhores condições para a liberação de Cl e F do cimento Portland por volatilização. A importância de tais estudos é justificada, por exemplo, pelo fato de pequenas variações, tanto na massa de amostra quanto na massa do auxiliar de volatilização, ocasionarem diferenças significativas na liberação desses analitos da matriz da amostra.

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados referentes a todos os estudos realizados para a otimização deste novo método para preparo de amostras de cimento Portland.

4.3.1 Tempo de Ignição e Combustão

Conforme descrito no subitem 3.7.1, o tempo de ignição e combustão da grafite ou da celulose microcristalina misturadas ao cimento foi determinado visualmente e serviu como parâmetro inicial de avaliação desses auxiliares. A Tabela 10 apresenta um breve resumo do que foi observado nesse estudo.

Tabela 10. Tempos de ignição e combustão observados após queima de 100 mg da amostra CP-1A misturadas a 300 mg de celulose ou grafite ($\bar{x} \pm$ sd, s, n=3).

Amostra	Tempo de ignição (s)	Tempo de combustão (s)
	100 mg de amostra + 300 mg de auxiliar de volatilização	
Cimento + Celulose	6 ± 2	16 ± 4
Cimento + Grafite	4 ± 1	74 ± 12

Foi possível observar que ao misturar celulose ao cimento, além do início da queima ser relativamente rápido, não houve projeção da amostra nas paredes do frasco ou na solução absorvedora. Quando a grafite foi misturada ao cimento o tempo de ignição foi muito semelhante ao da mistura de cimento com celulose microcristalina, apresentando, no entanto, tempo de queima superior. Além disso, foi possível observar projeções da amostra nas paredes do frasco e na solução absorvedora durante a queima. Esse fato evidenciou o motivo pelo qual visualizou-se resíduos da grafite na solução absorvedora quando massas deste auxiliar superiores a 200 mg foram utilizadas.

Os valores apresentados na Tabela 10 foram obtidos utilizando 6 ml de H₂O ultrapura como solução absorvedora, 50 µl de uma solução de NH₄NO₃ 6 mol l⁻¹ como iniciador de combustão, e pressão de 20 bar de O₂, sendo que a irradiação de micro-ondas (1000 W) foi cessada após ser iniciada a reação de combustão.

A partir deste estudo foi possível constatar que ambos os auxiliares avaliados poderiam gerar energia suficiente para a volatilização dos analitos. Além disso, este estudo possibilitou a visualização de possíveis inconvenientes, como por exemplo, a projeção de amostra quando utilizou-se a grafite como auxiliar de volatilização. Apesar disso, ambos os auxiliares foram utilizados nos estudos posteriores visando a otimização do método proposto. Isso foi realizado com intuito de possibilitar a escolha do auxiliar de volatilização mais adequado, levando em consideração a concentração dos analitos volatilizados, o aspecto da solução após o procedimento, a viabilidade de descontaminação e o custo desses materiais.

4.3.2 Formas de introdução das amostras para a volatilização por Combustão Iniciado por Micro-ondas

Com o intuito de verificar a forma mais adequada de manipulação dessas amostras para a execução do método de volatilização por MIC, foram avaliados o uso de comprimidos (confeccionados a partir do uso de diferentes pressões – 2 e 8 t) e de invólucros de polietileno para envolver a amostra, após mistura entre amostra e auxiliar de volatilização. As concentrações de Cl e F obtidas após volatilização para as diversas formas de manipulação avaliadas são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Concentração de cloro e flúor da amostra CP-1A após volatilização por MIC usando diversas formas de manipulação da amostra ($\bar{x} \pm$ sd, mg kg⁻¹, n=3).

Analito	Grafite (mg)	Celulose (mg)	Concentração		
			Comprimido (8 t)	Comprimido (2 t)	Invólucro de polietileno
Cl	200	-	215 ± 21	250 ± 18	288 ± 19
	-	200	182 ± 15	274 ± 20	294 ± 24
F	200	-	136 ± 7	171 ± 10	182 ± 9
	-	200	159 ± 6	239 ± 14	250 ± 14

* Para este estudo foram utilizadas 100 mg de amostra.

De acordo com os valores obtidos é possível observar que para a determinação de Cl e F em cimento Portland utilizando a volatilização por MIC não existem diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) ao preparar comprimidos da amostra prensados a 2 t ou envolvê-las com filmes de polietileno. No entanto, quando preparados comprimidos que foram prensados a 8 t, as concentrações de Cl e F foram inferiores as obtidas anteriormente. O decréscimo da concentração de Cl e F observado para as amostras prensadas a 8 t pode ser devido a maior compactação da amostra. Isso pode ter dificultado a queima do auxiliar de volatilização e reduzido a temperatura alcançada na combustão, ocasionando assim uma menor volatilização desses elementos.

O uso de invólucros como forma de manipulação dessas amostras foi escolhido para os estudos subsequentes, pois possibilita o mínimo manuseio da amostra e maior segurança quando comparado com o preparo dos comprimidos, além de ser mais prático e apresentar menor custo.

4.3.3 Relação da proporção massa de cimento/massa de auxiliar de volatilização

Primeiramente, serão apresentados os resultados acerca da volatilização por MIC utilizando celulose microcristalina como auxiliar de volatilização. Na Figura 12 é possível observar o comportamento de CI e F quando diferentes massas de celulose microcristalina e de cimento foram misturadas.

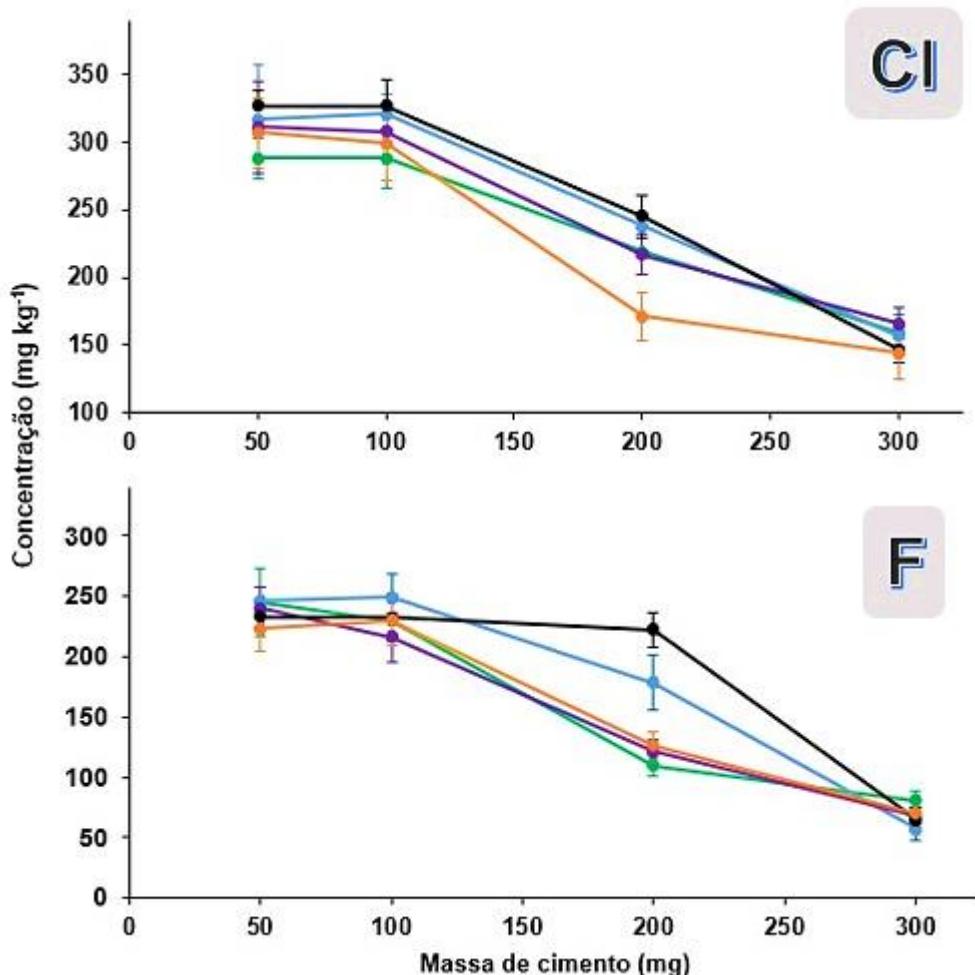


Figura 12. Avaliação da massa de cimento e de celulose microcristalina na volatilização de Cl e F da amostra CP-1A: ● 200 mg de celulose; ○ 300 mg de celulose; ■ 400 mg de celulose; ▲ 500 mg de celulose; ◆ 600 mg de celulose.

É possível observar que quando 50 ou 100 mg de amostra foram utilizadas, independentemente da quantidade de massa de celulose empregada, observaram-se as maiores concentrações de Cl e F. Para massas superiores de amostra, um decréscimo na concentração de Cl foi observada. Por outro lado, para F essa variação não é significativa até a massa de 200 mg de amostra, o que indica que, caso fosse necessário, seria possível diminuir o limite de detecção do método para a determinação desse analito.

O decréscimo observado para a concentração dos analitos com o aumento da massa de amostra pode ser explicado, provavelmente, pelo fato da

energia gerada na reação de combustão da celulose não ser suficiente para a volatilização dos analitos do cimento.

A partir deste estudo, percebeu-se que dependendo da proporção de cimento/auxiliar de volatilização empregada, variações consideráveis poderiam ser obtidas na volatilização dos analitos.

Cabe destacar que a condição de 100 mg de cimento misturados a 300 mg de celulose microcristalina foi escolhida por ser considerada a mais adequada para a determinação de ambos analitos, tendo em vista que essa condição propiciou a obtenção de concentrações mais elevadas dos analitos, assim como, menores RSDs. O limite de detecção do método poderia ser melhorado para a determinação F com o aumento da massa de amostra, no entanto isso acarretaria na volatilização incompleta de Cl da amostra. Ainda, cabe salientar que o uso da massa de 100 mg de cimento em detrimento da massa de 50 mg se justifica pelo fato da utilização de uma maior massa de amostra reduzir alguns problemas relacionados com a falta de homogeneidade, além de facilitar a pesagem.

Apesar da oscilação da concentração dos analitos com a alteração da relação massa de cimento/ massa de celulose, os RSDs foram da ordem de 3 a 13%, o que demonstra que, em geral, as medidas apresentaram boa precisão. Os RSDs mais elevados foram observados para condições que apresentavam uma massa mais elevada de cimento e celulose. Isso pode ser devido a queima heterogênea e/ou incompleta desse auxiliar, que acarretaria em energias e temperaturas variáveis para a volatilização, ocasionando a variação nas concentrações obtidas neste estudo.

Após a realização de diversos experimentos com a celulose microcristalina, a grafite também foi avaliada como auxiliar de volatilização. De forma geral, a concentração dos analitos também foi maior quando massas pequenas de amostras e de auxiliar foram utilizadas, assim como, diminuiu com o aumento da massa de amostra. Cabe destacar que mesmo para pequenas massas da grafite (100 ou 200 mg) combinadas a pequenas massas de cimento (50 ou 100 mg), as concentrações de Cl e F foram inferiores as obtidas quando utilizada celulose como auxiliar de volatilização. No entanto, como visto no subitem 4.4.1 (*Tempo de ignição e combustão*), o tempo de combustão da grafite é bem superior ao da celulose, o que não explica a concentração inferior obtida

quando utilizado este auxiliar. Portanto, acredita-se que, apesar do tempo de combustão ser superior, a energia fornecida pela queima da grafite não seja suficiente para ocasionar a completa volatilização dos analitos. Além disso, para massas mais elevadas tanto de amostra quanto da grafite, as soluções obtidas apresentaram resíduos, devido principalmente, a forma como tal auxiliar comportava-se durante a queima. Nessas condições as concentrações volatilizadas são ainda menores pois, acredita-se que, além da energia fornecida pela combustão da grafite não ser suficiente para a volatilização dos analitos, há a projeção de parte da amostra nas paredes do frasco e na solução absorvedora, como pode ser observado na Figura 13.



Figura 13. Aspecto da solução obtida após o procedimento de volatilização por MIC de 100 mg amostra de cimento misturadas a 400 mg grafite.

Tendo em vista que a grafite não permitiu a completa volatilização dos analitos e que, além disso, apresenta custo mais elevado, optou-se pela utilização da celulose microcristalina nos estudos posteriores. Este auxiliar de volatilização, além de mostrar-se adequado para propiciar a volatilização de Cl e F a partir de amostras de cimento, é um material mais barato, de fácil descontaminação e que não gera resíduos nas soluções, ao contrário da grafite. Na Figura 14, pode-se observar o aspecto da solução obtida após combustão de

cimento misturada à celulose microcristalina (A) e os resíduos resultantes dessa queima no suporte de quartzo (B).

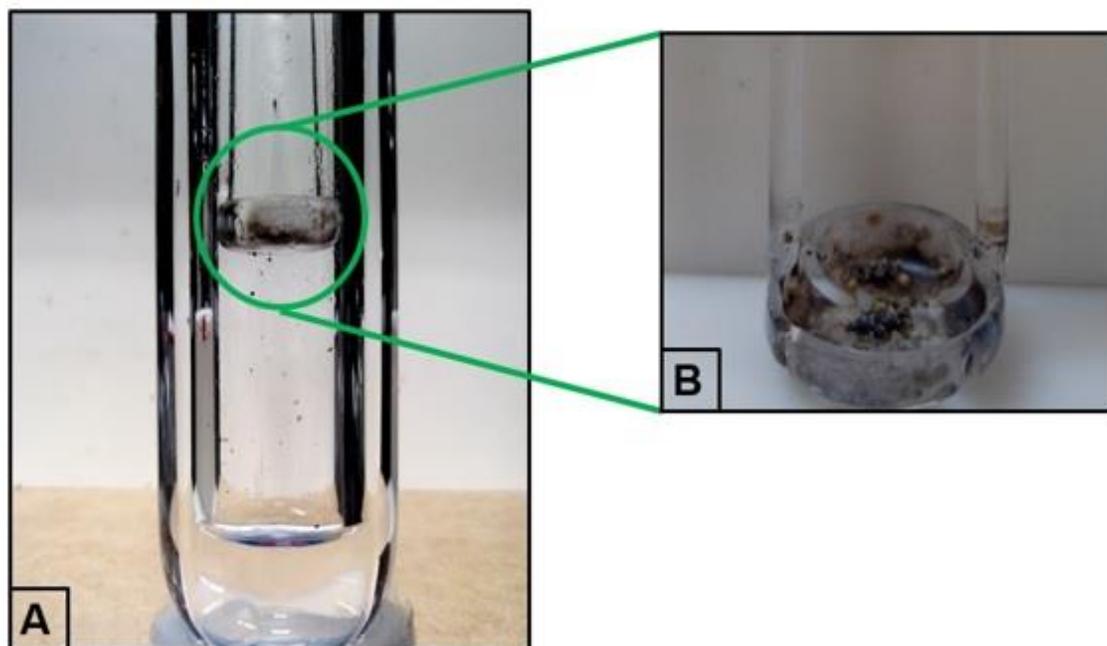


Figura 14. Volatilização de F e Cl a partir de 100 mg de cimento misturado à 300 mg de celulose como auxiliar de volatilização: A) Aspecto da solução após a combustão; B) Resíduo de cimento após a combustão.

Como pode ser verificado na Figura 14, apesar da solução apresentar aspecto límpido (Fig. 14A), uma pequena quantidade de resíduo permanece no suporte de quartzo (Fig. 14B). Esse resíduo é característico de matrizes inorgânicas, como o cimento, que quando são submetidas a elevadas temperaturas, ao invés de sofrerem decomposição, passam pelo processo de fusão. Apesar disso, a presença desses resíduos não prejudicou nas posteriores determinações dos analitos por IC e ISE.

4.3.4 Estudo da pressão do sistema durante a etapa de combustão

Assim como em outros trabalhos que visam o uso da MIC para a volatilização de elementos em amostras de difícil decomposição (PICOLOTO *et al.*, 2011), a pressão do sistema foi avaliada para diferentes massas de celulose,

como pode ser observado na Figura 15. Nesse estudo a massa de cimento foi fixada em 100 mg, enquanto que a massa de celulose foi variada de 200 a 600 mg. O objetivo foi avaliar a contribuição da massa de celulose para o aumento da pressão do sistema.

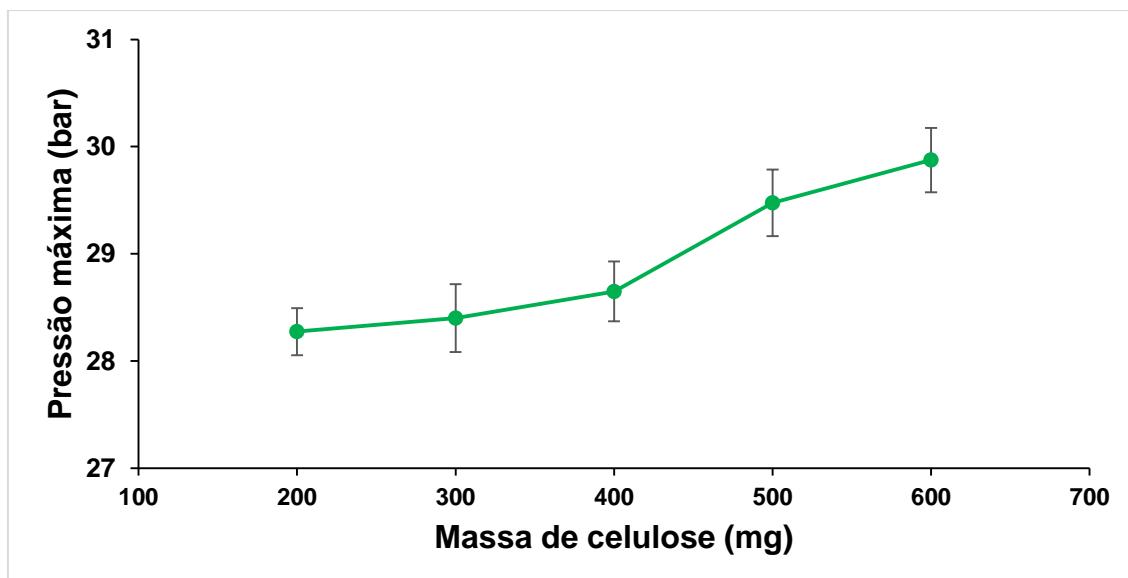


Figura 15. Pressão máxima atingida durante o procedimento de volatilização por MIC para a mistura de 100 g de cimento com diferentes massas de celulose microcristalina. Pressão inicial de 20 bar de oxigênio ($n=3$).

A partir dos resultados obtidos, pôde-se perceber que o aumento da massa de celulose ocasiona um aumento significativo de pressão durante a etapa de combustão.

Apesar disso, cabe ressaltar que mesmo quando se utilizou massas de 600 mg de celulose a pressão máxima atingida (32,3 bar) foi bem inferior a pressão máxima de trabalho do instrumento que é de 80 bar. Assim sendo, o preparo de amostras de cimento Portland pelo método proposto pode ser considerado seguro, até mesmo quando utilizadas massas mais elevadas de celulose.

4.3.5 Influência da etapa de refluxo e da solução absorvedora para recuperação dos analitos

A aplicação de uma etapa de refluxo com uma solução absorvedora adequada, após a etapa de combustão, pode garantir menores RSDs, bem como, recuperações quantitativas (FLORES *et al.*, 2004). Dessa forma, foram avaliados os tempos de 0, 5 ou 10 min para a etapa de refluxo utilizando água ultrapura como solução absorvedora. O programa de irradiação utilizado nesse estudo é o mesmo utilizado nos outros experimentos e apresentado na Tabela 6 no item 3.7, com o diferencial que o tempo da etapa de refluxo foi variado. Os resultados referentes a esse estudo estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Avaliação da etapa de refluxo no método de volatilização por MIC para Cl e F. Determinações por IC ($\bar{x} \pm sd$, mg kg⁻¹, n=3).

Tempo de refluxo empregado (min)	Cloro	Flúor
0	285 ± 26	244 ± 22
5	307 ± 20	254 ± 16
10	315 ± 19	261 ± 17

De acordo com os valores obtidos para Cl e F, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para ambos os elementos, com os diferentes tempos de refluxo avaliados. Entretanto, quando não utilizou-se a etapa de refluxo, ou seja, quando foi feita apenas a volatilização dos analitos através da combustão da celulose, os RSDs para ambos os analitos foram que 9%, enquanto que os obtidos para o tempo de 5 e 10 minutos, foram semelhantes e inferiores a 6,5%. Portanto, o tempo de refluxo de 5 minutos foi adotado para o prosseguimento dos experimentos.

Complementarmente, a solução absorvedora mais adequada também foi investigada, e para isso água ultrapura, NH₄OH em diferentes concentrações (10, 25, 50, 100, 150 ou 200 mmol l⁻¹) foram avaliadas. As soluções alcalinas foram selecionadas com base em estudos reportados na literatura e que

recomendam o uso dessas soluções para a determinação de halogênios em diferentes matrizes (NÓBREGA *et al.*, 2006).

Dentre as soluções absorvedoras avaliadas, foram obtidas maiores concentrações dos analitos a partir do uso das soluções de NH₄OH menos concentradas, como a 10 e 25 mmol L⁻¹. Além disso, com o uso dessas soluções não foram observadas interferências que inviabilizassem a correta quantificação desses analitos na determinação por IC. As concentrações de Cl e F obtidas nessas soluções não apresentaram diferenças significativas (teste *t*-student nível de confiança de 95%). Além disso, cabe destacar que as concentrações dos analitos nessas soluções também não apresentaram diferenças significativas se comparada às concentrações obtidas quando se utilizou água ultrapura como solução absorvedora.

Para as soluções de NH₄OH mais concentradas (50, 100, 150 e 200 mmol L⁻¹) foi possível perceber um decréscimo no teor de Cl com o aumento da concentração da solução absorvedora. Esse decréscimo está relacionado com o surgimento de uma interferência bastante acentuada e muito próxima ao tempo de retenção do cloreto, como pode ser observado em destaque na Figura 16 em A₀ e A₁.

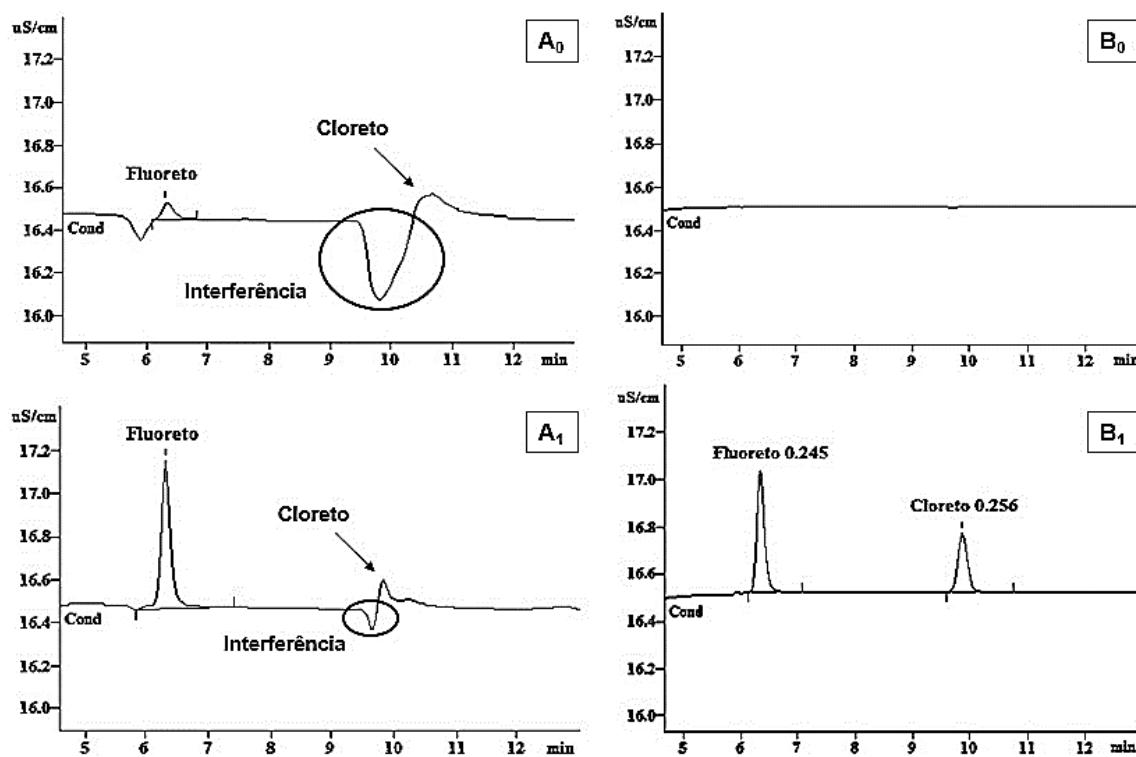


Figura 16. Interferência na determinação de cloretos por IC: A₀) Branco da amostra CP-1A absorvido em NH₄OH 50 mmol L⁻¹; A₁) Amostra CP-1A absorvido em NH₄OH 50 mmol L⁻¹; B₀) Branco da curva em NH₄OH 5 mmol L⁻¹; B₁) Padrão de 0,25 mg L⁻¹ de Cl e F em NH₄OH 5 mmol L⁻¹.

Essa interferência prejudica a integração da área de pico referente ao íon cloreto possibilitando a integração errônea desta área e, consequentemente, a obtenção de uma concentração mais baixa (Figura 16 em A₀ e A₁). Além disso, a utilização de uma curva de calibração em meio aquoso pode ter potencializado esse erro. Foi por este motivo que optou-se pela avaliação de uma curva de calibração em meio de NH₄OH 5 mmol L⁻¹ para a determinação dos analitos como pôde ser observado na Figura 16 em B₀ e B₁. A utilização dessa curva foi realizada com o intuito de minimizar possíveis interferências oriundas da própria solução de NH₄OH utilizada para absorver os analitos no processo de volatilização por MIC e que poderia estar causando o decréscimo observado na concentração de Cl. Cabe destacar que a escolha da curva em meio de NH₄OH 5 mmol L⁻¹ em detrimento de NH₄OH 50 mmol L⁻¹ foi realizada tendo em vista as diluições da amostra para a posterior análise por IC. Apesar disso, as concentrações de Cl e F obtidas quando uma curva em meio NH₄OH 5 mmol L⁻¹

foi utilizada, não apresentaram diferenças significativas (teste *t*-student nível de confiança de 95%) com as concentrações obtidas quando utilizou-se uma curva em meio aquoso. Isso pode ser um indício de que as temperaturas atingidas durante o processo de combustão associadas com a presença de uma concentração superior ou igual a 50 mmol l⁻¹ de NH₄OH, assim como de alguns componentes da matriz do cimento, pode ter ocasionado a formação de alguma interferência para a determinação Cl por IC, visto que esse problema não foi observado para F. Além disso, destaca-se que com o uso das soluções de NH₄OH 10 e 25 mmol l⁻¹ essa interferência não foi visualizada, indicando que tal interferente não é formada, ou é formado em menores proporções, nas menores concentrações avaliadas. Portanto, com base nos resultados, água ultrapura foi escolhida como solução absorvedora desses analitos no método de volatilização por MIC.

4.3.6 Avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção do método proposto

Após os estudos de alguns parâmetros que influenciam na volatilização de Cl e F, assim como a determinação por IC, foi possível selecionar as melhores condições para a aplicação do método proposto. Estas condições foram a utilização de 100 mg de amostra, adicionada de 300 mg de celulose microcristalina, envoltas por invólucros de polietileno e na presença de água ultrapura como solução absorvedora. A exatidão do método proposto foi avaliada para Cl, pela análise dos materiais de referência PACS-2 (*Marine Sediment*) e FLX-CRM 101 (*Cement*) submetidos as mesmas condições das amostras, como pode ser observado na Tabela 13.

Tabela 13. Determinação de cloreto em materiais de referência certificados (CRM) utilizando volatilização por combustão iniciada por micro-ondas ($\bar{x} \pm \text{sd}$, mg kg⁻¹, n=3).

CRM	Valor de referência (mg kg ⁻¹)	Valor determinado (mg kg ⁻¹)	Concordância (%)
FLX-CRM 101	500	517 ± 28	103
PACS-2	30000	29370 ± 1900	98

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13 é possível verificar que o método proposto apresentou boa exatidão para Cl, visto que foram obtidas concordâncias entre 98 e 103% com os valores informados dos CRMs.

Para F, devido a ausência de CRMs de matrizes semelhantes que contivessem a concentração deste analito informada, foram realizados ensaios de recuperação utilizando o CRM NIST 1566a (*Oyster Tissue*). Nestes ensaios, recuperações próximas a 96% foram obtidas.

Esses resultados foram satisfatórios e auxiliaram para comprovar a exatidão adequada do método. Cabe destacar que a precisão, expressa pelo desvio padrão relativo (RSD), foi entre 5 e 7%.

Os limites de detecção (LODs) para Cl e F foram, respectivamente, de 17,7 e 99,1 mg kg⁻¹ (considerando 100 mg de amostra e 30 ml de solução final). É importante ressaltar que o uso de um volume menor de água ultrapura para a lavagem do frasco e suporte da amostra possibilitaria limites de detecção ainda menores. No entanto, isso poderia ocasionar a lavagem inadequada desses materiais resultando em concentrações com pior exatidão e precisão.

4.3.7 Determinação de Cloro e Flúor em Cimento Portland

Após estabelecer as melhores condições para a volatilização de Cl e F por MIC e avaliar a exatidão do método proposto (100 mg de amostra com 300 mg de celulose microcristalina para a volatilização e água ultrapura como solução absorvedora), que foi empregado para as amostras de cimento, como

forma de avaliar sua aplicabilidade. Os resultados para Cl e F determinados por IC são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Concentrações de Cl e F em cimento após volatilização por MIC ($\bar{x} \pm$ sd, mg kg⁻¹, n=3).

Lote	Concentração	
	Cl	F
CP-1A	339 ± 20	249 ± 12
CP-1B	278 ± 16	237 ± 14
CP-2A	174 ± 8	227 ± 13
CP-2B	250 ± 16	274 ± 17

De acordo com os valores obtidos, foi possível observar que a concentração de Cl e F no cimento não variou significantemente nas amostras analisadas. Além disso, os resultados para Cl estão de acordo com os valores recomendados pelas normas regulamentadoras EN 197-1:2000 do CEN (European Committee for Standardization) e a BS 12: 1991 (*British Standards*) que é de 1000 ppm.

Adicionalmente, flúor também foi determinado por ISE e os resultados foram concordantes em 94% com os obtidos por IC. Ademais, o LOD para F por ISE foi similar ao LOD por IC (13,2 e 17,7 mg kg⁻¹, respectivamente).

Cabe ressaltar também, que não foi possível determinar Cl por ISE, devido a concentração da amostra ser menor que o limite de detecção calculado (509 mg kg⁻¹), o qual é em torno de 5 vezes mais alto que o LOD obtido por IC.

4.3.8 Comparação do método proposto com a MW-AE e o método recomendado pela ASTM C114-13

A concentração de Cl em cimento também foi determinada pelo método recomendado pela ASTM C114-13, sendo que a concentração obtida não

apresentou diferenças significativas com os resultados obtidos a partir dos métodos propostos, como pode ser observado na Tabela 15.

Tabela 15. Comparaçāo entre os resultados obtidos através dos métodos avaliados e oficial para a amostra CP-1A.

Método	Concentração	
	Cl	F
Volatilização por MIC	339 ± 20	249 ± 12
MW-AE	323 ± 27	-*
ASTM (C114-13)	302 ± 42	-**

*menor que o limite de detecção do método, ** não apresenta método para a determinação de flúor.

Apesar disso, o método C114-13 da ASTM apresenta diversas desvantagens, como baixa frequência analítica, o uso de grande quantidade de reagentes e, consequentemente, elevado volume de efluentes e baixa precisão. Além disso, esse método é adequado apenas para a determinação de Cl. Por sua vez o método de extração assistida por radiação micro-ondas (MW-AE) apesar de necessitar apenas de água ultrapura, utilizar pequenos volumes de reagentes e apresentar precisão adequada, apresenta alto custo e é eficiente apenas para a extração de cloretos. Portanto, o método proposto mostra-se extremamente promissor, pois além de permitir a determinação de Cl e F na mesma solução, apresenta baixos RSDs, possibilidade do uso de uma etapa de refluxo, LODs apropriados para ambos os analitos, alta frequência analítica (decomposição de até 8 amostras simultaneamente) e pequena geração de efluentes. Na Tabela 16 é apresentado um resumo referente às principais características dos métodos avaliados neste trabalho.

Tabela 16. Principais características dos métodos empregados para a determinação dos analitos.

Parâmetro	Volatilização por MIC	MW-AE	ASTM
Massa de amostra (g)	0,1	1,0	5,0
Analito (s)	Cl e F	Cl	Cl
Reagentes	6 ml de H ₂ O, 50 µl de NH ₄ NO ₃ (6 mmol l ⁻¹)	6 ml de H ₂ O	25 ml de HNO ₃ 6 mol l ⁻¹ , 3 ml de H ₂ O ₂ 30 %, AgNO ₃ 0,05 mol l ⁻¹ para titulação
Tempo de preparo de amostra (min)	30*	60*	60
Nº de amostras preparadas por hora	Até 16	Até 8	1 a 2
Etapa de refluxo	Disponível	Disponível	Indisponível
Técnica de determinação	Cromatografia de íons**	Cromatografia de íons**	Titulação potenciométrica
RSD (%)	< 6	< 12	< 14

* incluindo o tempo de resfriamento; ** determinação pode ser realizada por outra técnica.

5 CONCLUSÃO

Tendo em vista os resultados apresentados, o método proposto para a volatilização de Cl e F de amostras de cimento Portland por MIC e posterior determinação por IC foi considerado adequado, além de apresentar características importantes para a aplicação em análises de rotina. Destacam-se, a segurança, a alta frequência analítica (8 amostras simultaneamente) e o tempo reduzido de preparo da amostra (aproximadamente 26 minutos). Além disso, também salienta-se o fato do método proposto estar de acordo com as tendências atuais para o preparo de amostras, como a mínima geração de resíduos, o uso de poucos reagentes e a adequabilidade a outras técnicas de determinação, como, por exemplo a potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE).

Cabe salientar que não existem métodos oficiais para a determinação de F em amostras de cimento Portland. Por outro lado, existem alguns métodos oficiais para a determinação de Cl em cimento que, no entanto, apresentam em geral inúmeras desvantagens quando comparado ao método proposto de volatilização por MIC, tais como o uso de uma grande quantidade de reagentes, geração elevada de resíduos, tempo elevado de análise, baixa frequência analítica e possibilidade de perdas dos analitos por volatilização – por se tratarem de sistemas abertos e que utilizam reagentes ácidos.

O método proposto, além de propiciar a determinação simultânea de Cl e F, permite a absorção de ambos analitos em água ultrapura, o que propicia soluções livres de interferentes e adequadas para a determinação por qualquer técnica. É importante destacar, também, que este é o primeiro trabalho a empregar a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) para a volatilização dos analitos a partir de uma amostra de composição totalmente inorgânica.

A extração assistida por micro-ondas (MW-AE) e o método oficial da ASTM C114-13, apesar de apresentarem resultados satisfatórios para a determinação de Cl, não foram eficientes para a determinação de F.

Portanto, apesar do método descrito pela ASTM e da MW-AE apresentarem resultados satisfatórios e com boa exatidão para a determinação de Cl, tais métodos não são úteis para a determinação de flúor. Dessa forma,

fica evidente a importância da volatilização por MIC como método de preparo de amostras de cimento Portland para posterior determinação sequencial de Cl e F por IC.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Espera-se que com o desenvolvimento desse trabalho, que permitiu a determinação simultânea de Cl e F por IC após volatilização desses analitos por MIC, novos trabalhos visando a determinação de halogênios em amostras de constituição inorgânica possam ser realizados com sucesso.

Além disso, como continuidade desse trabalho, o uso do eletrodo íon seletivo na determinação desses analitos pode ser explorado, visto que se trata de uma técnica simples, de baixo custo e que apresenta adequabilidade para a determinação de halogênios.

Ainda, outros analitos podem ser investigados em amostras de cimento utilizando a volatilização por MIC, como por exemplo, o teor de sulfatos que é de grande importância para a qualidade desses materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, C.; ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M.; CASTRO, P. **Valores Críticos de Cloruros para Despassivar Aceros de Refuerzo Embebidos en un Mortero Estandarizado de Cemento Portland.** IV Congresso Iberoamericano de Patologia das Construções. Anais, v. 2, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement.** C114:2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete.** C1218/C1218M:1999.

ANGST, U.; ELSENER, B.; LARSEN, C. K.; VENNESLAND, Ø. Critical chloride content in reinforced concrete – a review. **Cement and Concrete Research.** v. 39, p. 1122-1138, 2009b.

ANGST, U.; ELSENER, B.; LARSEN, C. K.; VENNESLAND, Ø. Potentiometric determination of the chloride ion activity in cement based materials. **Journal of Applied Electrochemistry.** v. 40, p. 561-573, 2009a.

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,** v. 33, p. 1130-1134, 2010.

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,** v. 101, p. 54-58, 2012.

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,** v. 23, p. 1193-1198, 2012.

APOSTOLOPOULOS, C. A.; DEMIS, S.; PAPADAKIS, V. G. Chloride-induced corrosion of steel reinforcement – Mechanical performance and pit depth analysis. **Construction and Building Materials,** v. 38, p. 139-146, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Cimento Portland e Clínquer – Determinação de Cloreto pelo Método do Íon Seletivo.** NBR 14832:2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados para concreto - Especificação.** NBR 7211:2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Água para amassamento do concreto - Parte 1: Requisitos.** NBR 15900-1:2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland branco - Especificação.** NBR 12989:1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland composto – Especificação.** NBR 11578:1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland comum.** NBR 5732:1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland de alto-forno.** NBR 5735:1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland de alta resistência inicial.** NBR 5733:1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio.** NBR 9831:2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland pozolânico.** NBR 5736:1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto de cimento Portland – Preparo, controle e recebimento – Procedimento.** NBR 12655:2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais refratários – Terminologia.** NBR 8826:1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais refratários – Determinação do teor de umidade de matérias-primas refratárias e em refratários não conformados.** NBR 6945:2011.

BARBOSA, F.; PALMER, C. D.; KRUG, F. J.; PARSONS, P. J. Determination of total mercury in whole blood by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry with room temperature digestion using tetramethylammonium hydroxide, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry.** v. 19, p. 1000-1005, 2004.

BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G. **Trends in sample preparation using combustion techniques.** In: ARRUDA, M. A. Z. Sample preparation. Nova Science Publishersp, Graz, 2006, p. 53-83.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção.** 5^a ed., Livros Técnicos e Científicos (LTC), v. 1, Rio de Janeiro, 2012.

BELCHER, R.; FILDES, J. E. Titrimetric methods for the microdetermination of halogens in organic compounds by the rapid combustion procedure. **Analytica Chimica Acta**, v. 25, p. 34-42, 1961.

BERTOLINI, L.; ELSENER, B.; PEDEFERRI, P.; REDAELLI, P.; POLDER, R. B. **Corrosion of steel in concrete:** prevention, diagnosis, repair. 2^a ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2013.

BETTINELLI, M.; SPEZIA; S.; MINOIA, C.; RONCHI, A. Determination of Chlorine, Fluorine, Bromine, and Iodine in Coals with ICP-MS and IC. **Atomic Spectroscopy**, v. 23, p. 105-110, 2002.

BÖHNI, H. **Corrosion in reinforced concrete structures.** 1^a ed., Woodhead Publishing Limited (WP), Cambridge, 2005.

BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of steel in concrete:** understanding, investigation and repair. 2^a ed., Taylor & Francis, New York, 2007.

BURNS, D. T.; MAITIN, B. K. Improvements to the Oxygen Flask Combustion Procedure for Assay of Halogenated Organic Compounds. **Analyst**, v. 108, p. 452-456, 1983.

Câmara Brasileira da Indústria da Construção. Consumo anual de cimento – por UF, Grandes Regiões e Total Brasil *In Banco de dados – Consumo, Produção e Valores de Materiais de Construção*, 2013. Disponível em: <<http://www.cbicdados.com.br/menu/materiais-de-construcao/cimento>> Acesso em: 15 dez. 2013.

ČAPKA, 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**, v. 64, p. 869-878, 2004.

CASCUDO, O. Inspeção e Diagnóstico de estrutura de concreto com problemas de corrosão de armadura. In: ISAIA, Geraldo C. **Concreto, Ensino, Pesquisa e Realizações**, Cap. 35, v. 2, 1^a ed., IBRACON, São Paulo, 2005.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto – inspeção e técnicas eletroquímicas.** Editora UFG, Goiânia, 1997.

CHEN, J. H.; WANG, K.; JIANG, S. J.; Determination of iodine and bromine compounds in foodstuffs by CE-inductively coupled plasma MS. **Electrophoresis**, v. 28, p. 4227–4232, 2007.

CLIMENT, M. A.; VIQUEIRA, E.; VERA, G.; LÓPEZ-ATALAYA, M. M. Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar, and concrete by potentiometric titration without filtration steps. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 893-898, 1999.

COSTA, A. C. S.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, E.; NÓBREGA, J. A.; MATIAS, T. B. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar.** 1^a Ed. rev., Piracicaba: CENA/USP, 2010. p.141-183.

COUTINHO, J. S. **Melhoria da durabilidade dos betões por tratamento da cofragem.** 1^a ed., FEUP, Porto, 2005.

DALLAGO, R. M.; FILHO, I. N; ZANELLA, R.; MARONEZE, A. M. Determinação de bromato em melhoradores de farinha por cromatografia de troca iônica com detecção espectrofotométrica. **Química Nova**, v. 28, p. 716-718, 2005.

DRESSLER, V. L., POZEBON, D., FLORES, E. L. M. M., PANIZ, J. N. G., FLORES, E. M. M. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition. **Analytica Chimica Acta**, v. 466, p. 117-123, 2002.

DRESSLER, V. L., POZEBON, D., FLORES, E. M. M., PANIZ, J. N. G., FLORES, E. M. M. Determination of fluoride in coal using pyrohydrolysis for analyte separation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 334-338, 2003.

DUARTE, F. A.; PEREIRA, E. R.; FLORES, E. L. M.; MÜLLER, E. I.; FLORES, E.M. M.; DRESSLER, V. L. Determinação espectrofotométrica de cloreto em cimento após preparo de amostra por piroidrólise. **Química Nova**, v. 36, p.716-719, 2013.

ELINSON, S. V.; EVSEEVA, T. I.; ZEMLYANKHINA, N. A.; KERUCHEN'KO, T. A.; PAVLOVA, I. V.; CHEPCHUGOVA, T. Y.; TSVETKOVA, V. T. Pyrohydrolysis of calcium fluoride in silicate melts. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 39, p. 850-855, 1984.

FELEKOGLU, B.; RAMYAR, K.; TOSUN, K.; MUSAL, B. Sulfate resistances of different types of Turkish Portland cements by selecting the appropriate test methods. **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 819–823, 2006.

FERNANDES, J. C. B.; KUBOTA, L. T.; NETO, G. O. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Química Nova**, v. 24, p. 120-130, 2001.

FLORES, E. L. M.; FLORES, E. M. M.; ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L. Piroidrólise. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar.** 1^a Ed. rev., Piracicaba: CENA/USP, 2010. p. 169-183.

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**, v.62, p.1051-1064, 2007.

FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G. Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 3526-3529, 2004.

FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique. **Analytical Chemistry**, v. 80, p. 1865–1870, 2008.

FUNG, Y. S.; DAO, K. L. Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development. **Analytica Chimica Acta**, v. 315, p. 347-355, 1995.

FUNG, Y.S.; DAO, K.L. Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 334, p. 51-56, 1996.

GAO, G.; YAN, B.; YANG, L. Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis/fluoride-ion selective electrode method. **Fuel**, v. 63, p. 1552-1555, 1984.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Química Industrial**. 1^a ed., Editora Bookman, Porto Alegre, 2013.

GÉGOUT, P.; REVERTÉGAT, E.; MOINE, G. Action of chloride ions on hydrated cement pastes: influence of the cement type and long time effect of the concentration of chloride. **Cement and Concrete Research**, v. 22, p. 451-457, 1992.

GEHLEN, C. D.; WIENS, E.; NOLL, R.; WILSCH, G.; REICHLING, K. Chlorine detection in cement with laser-induced breakdown spectroscopy in the infrared and ultraviolet spectral range. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 64, p. 1135-1140, 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4^a ed, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2003.

GERBERSMANN, C.; HEISTERKAMP, M.; ADAMS, F. C.; BROEKAERT J. A. C. Two methods for the speciation analysis of mercury in fish involving microwave-assisted digestion and gas chromatography-atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 350, p. 273-285, 1997.

GHOSH, S. N. **Advances in cement technology**: Chemistry, manufacture and testing. 2^a ed., Tech Books International (TIB), New Delhi, 2002.

GOODFELLOW, R. J. F. **Concrete for underground structures:** guidelines for design and construction. 1^a ed., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), Englewood, 2011.

HALL, G. E. M.; MACLAURIN, A. I.; VAIVE, J. The analysis of geological materials for fluorine, chlorine and sulphur using pyrohydrolysis and ion chromatography. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 26, p. 177-186, 1986.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6^a ed., LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2005.

HARTWIG, C. A. **Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras para a determinação de Br e I em camarão por ICP-MS**. 2011. 90f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

HATA, N.; YAMADA, H.; KASAHARA, I.; TAGUCHI, S. Membrane solubilization with tetramethylammonium hydroxide for the preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of arsenic in water. **Analyst**, v. 124, p. 23-26, 1999.

HAYNES, S. J. Joint determination of fluorine and chlorine in granitic rocks with ion-selective electrodes. **Talanta**, v. 25, p. 85-89, 1987.

HELENE, P. **Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado**. São Paulo, 1993, 271 p. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. Editora Pini – Instituto de pesquisas Tecnológicas IPT, São Paulo, 1986.

HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4^a ed, Arnold, London, 1998.

ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1^a ed., Editora Arte Interativa, v. 1, São Paulo, 2011.

JENSEN, O. M.; COATS, A. M.; GLASSER, F. P. Chloride ingress profiles measured by electron probe micro analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 1695-1705, 1996.

KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A.; COSTA, L. M.; GARCIA, E. E.; NÓBREGA, J. A. A new strategy for preparation of hair slurries using cryogenic grinding and water-soluble tertiary-amines médium. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 56, p. 1973-1980, 2001.

KIHARA, Y; MARCIANO JR, E., **Qualidade e produtividade na indústria de cimento**. Informativo ABESC, 1995.

- KNAPP, G. Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration. **Microchimica Acta**, v. 104, p. 445-455, 1991.
- 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**, v. 362, p. 508-513, 1998.
- KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. A Sequência Analítica. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1^a Ed. rev., Piracicaba: CENA/USP, 2010. p. 1-58.
- LANGENAUER, M.; KRAHENBUHL, U.; WYTTEENBACH, A. Determination of fluorine and iodine in biological materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 274, p. 253-256, 1993.
- LANGENAUER, M.; KRÄHENBÜHL, U. Determination of fluorine and iodine in biological materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 274, p. 253-256, 1993.
- MAGALHÃES, C. E. C.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F. Decomposição de materiais orgânicos por combustão. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1^a Ed. rev., Piracicaba: CENA/USP, 2010. p. 184-251.
- MESKO, M. F. **Determinação de halogênios em carvão, coque petroquímico e alimentos após combustão iniciada por microondas**. 2008. 156f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- 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**, v. 398, p. 1125-1131, 2010.
- MEYER, V. R.; **Practical High-Performance Liquid Chromatography**, John Wiley and Sons, Saint Gallen, 1998.
- Microwave Sample Preparation System, Anton Paar GmbH, Graz, Áustria.
- 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**, v. 62, p. 1065-1071, 2007.
- MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; DIEHL, L. O.; MESKO, M. F.; DRESSLER, V. L.; PANIZ, J. N. G.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Evaluation of sample

preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, p. 563–570, 2010.

NEVILLE, A. M. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. **Materials and Structures**, v. 28, p. 63-70, 1995.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2^a ed., Editora Bookman, Porto Alegre, 2013.

NGUYEN, P. T.; AMIRI, O. Study of electrical double layer effect on chloride transport in unsaturated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 492-498, 2014.

NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; SOUSA, R. A.; CADORE, S.; BARNES, R. M.; TATRO, M. Review: Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, p. 465-495, 2006.

NOGUCHI, Y.; ZHANG, L.; MARUTA, T.; YAMANE, T.; KIBA, N. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 640, p. 106-109, 2009.

NOGUEIRA, A. R. A.; MORAES, D. P.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; KNAPP, G.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F. Decomposições assistidas por radiação micro-ondas. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1^a Ed. rev., Piracicaba: CENA/USP, p. 276-325, 2010.

PAVLÍK, V. Water extraction of chloride, hydroxide and other ions from hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 896-906, 2000.

PAVLÍK, V. Water extraction of chloride, hydroxide and other ions from hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 895-906, 2000.

PENG, B.; WU, D. Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br, and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. **Fuel**, v. 94, p. 629-631, 2012.

PENG, B.; WU, D. Simultaneous Rapid Determination of Halogens in Clay Using Pyrohydrolysis Combined with Ion Chromatography. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 41, p. 1499-1504, 2013.

PEREIRA, J. S. F. **Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas**. 2007. 147f.

Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria.

PEREIRA, J. S. F.; ANTES, F. G.; DIEHL, L. O.; KNORR, C. L.; MORTARI, S. R.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Microwave-induced combustion of carbon nanotubes for further halogen determination. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 1268–1274, 2010.

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**, v. 64, p. 554-558, 2009.

PEREIRA, J. S. F; DIEHL, L. O.; DUARTE, F. A.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. **Journal of Chromatography A**, v.1213, p. 249-252, 2008.

PICOLOTO, R. S.; WILTSCHE, H.; KNAPP, G.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Mercury determination in soil by CVG-ICP-MS after volatilization using microwave-induced combustion. **Analytical Methods**, v. 4, p. 630-636, 2012.

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**, v. 86, p. 123–130, 2013.

PONIKVAR, M.; STIBILJ, V.; ŽEMVA, B. Daily dietary intake of fluoride by Slovenian Military based on analysis of total fluorine in total diet samples using fluoride ion selective electrode. **Food Chemistry**, v. 103, p. 369-374, 2007.

POTGIETER, S. S.; MARJANOVIC, L. A further method for chloride analysis of cement and cementitious materials – ICP-OES. **Cement and Concrete Research**. v. 37, p. 1172-1175, 2007.

POTGIETER, S. S.; POTGIETER, J. H.; PANICHEVA, S. Investigation into methods of chloride analysis of South African cement and cement-related materials with low chloride concentrations. **Materials and Structures**, v. 37, p. 155-160, 2004.

POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Determination of trace elements in biological materials by ETV-ICP-MS after dissolution or slurry formation with tetramethylammonium hydroxide. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, p. 1101–1105, 1998.

POZNIC, M.; GABROVSEK, R.; NOVIC, M. Ion chromatography determination of chloride and sulphate in cement. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 441–443, 1999.

RIBEIRO, C. C.; PINTO, J. D. da S.; STARLING, T. **Materiais de Construção Civil.** 2^a ed., Editora UFMG, Belo Horizonte, 2006.

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

SCHMIDT, N.; BIESAGA, M.; SEUBERT, A. Trace Anion Determination in Concentrated Nitric Acid by Means of Two Coupled Ion Chromatography Systems. **Microchimica Acta**, v. 146, p. 119-128, 2004.

SCHRAMEL, P.; HASSE, S. Iodine determination in biological-materials by ICP-MS. **Microchimica Acta**, v. 116, p. 205-209, 1994.

SCRIVENER, K. L.; YOUNG, J. F. **Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based Systems.** 1^a ed., E & FN Spon, Londres, 1997.

SHREVE, R.N.; BRINK Jr, J.A. **Indústrias de Processos Químicos.** 4^a ed., Guanabara Koogan, S.A. Rio de Janeiro, 1980.

SINGH, D. D.; GHOSH, R.; SINGH, B. K. Fluoride induced corrosion of steel rebars in contact with alkaline solutions, cement slurry and concrete mortars. **Corrosion Science**, v. 44, p. 1713-1735, 2002.

SOUZA, V. C. M. de; RIPPER, T. **Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto.** 1. ed. São Paulo: PINI, 1998.

SÖYLEV, T. A.; RICHARDSON, M. G. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 609-622, 2008.

SREDOVIĆ, I; RAJAKOVIĆ, L. Pyrohydrolytic determination of fluorine in coal: A chemometric approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 445-451, 2010.

STÜRUP, S.; BÜCHERT, A. Direct determination of copper and iodine in milk and milk powder in alkaline solution by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 354, p. 323-326, 1996.

TZIMOU-TSITOURIDOU, R.; KABASAKALIS, B.; ALEXIADES, C. A. A new TISAB with Aluminon for fluoride determination in water with ion-selective electrode. **Microchemical Journal**, v. 32, p. 373-382, 1985.

U.S. Geological Survey, 2013, **Mineral commodity summaries.** 2013: U.S. Geological Survey, 198 p.

VANHOE, H.; ALLEMEERSCH, F.; VERSIECK, J.; DAMS, R. Effect of solvent type on the determination of total iodine in milk powder and human serum by

inductively coupled plasma mass spectrometry, **Analyst**, v. 118, p. 1015-1019, 1993.

YANG, Y.; GUO, L.; LIU, H. Influence of fluoride ions on corrosion performance of 316L stainless steel as bipolar plate material in simulated PEMFC anode environments, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1875-1883, 2010.