

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

Desenvolvimento de métodos analíticos para decomposição de biodiesel e cereais por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e subsequente determinação de íons fluoreto

Victor dos Santos Pereira

Porto Alegre, outubro de 2020.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Victor dos Santos Pereira

Desenvolvimento de métodos analíticos para decomposição de biodiesel e cereais por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e subsequente determinação de íons fluoreto

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção de grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes
Orientador

Prof. Dr. Luiz Frederico Rodrigues
Co-orientador

Porto Alegre, outubro de 2020.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) pela estrutura e suporte para a realização do presente trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão dos auxílios financeiros que garantiram a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes pela orientação e pelas discussões ao longo de todo o trabalho, contribuindo de maneira ativa para a minha formação.

Ao Dr. Luiz Frederico Rodrigues pelas contribuições e por todo apoio para a execução do trabalho, junto ao IPR da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

Aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Juliana Severo Fagundes Pereira, Profa. Dra. Carla Sirtori e Dra. Letícia Severo Fagundes Pereira pelas ricas contribuições e discussões que auxiliaram para a melhoria deste trabalho.

Aos colegas do NUQA por todo auxílio, apoio e discussão que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho; em especial à Camila, Eduarda, Juliana e Paolla pela amizade, discussões e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. Aos colegas que fizeram parte do NUQA, Nayara e Matheus, pela amizade e discussões.

À Daiane e ao Thiago, junto ao LFDA, pela estrutura e parceria para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Gustavo, pela paciência, companheirismo, apoio e por sempre incentivar os meus projetos, tornando a caminhada muito mais fácil.

Aos amigos, especialmente aos meus grandes amigos Gilvan, Thaíssa, Carla, Priscila e Robson pelos conselhos e amizade em todos os momentos.

À minha família, em especial aos meus pais Luiz Claudio e Hilda, por serem exemplo de força e superação, além de sempre me proporcionarem ensino de qualidade.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	4
2.1. Flúor: Aspectos gerais	4
2.1.1. Contaminação ambiental	4
2.1.2. Efeitos tóxicos do flúor	6
2.2. Biodiesel	8
2.2.1. Flúor em biodiesel	11
2.3. Cereais	13
2.3.1. Flúor em cereais	16
2.4. Técnicas de preparo de amostras para fluoreto	17
2.4.1. Extração	19
2.4.2. Piroidrólise	20
2.4.3. Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	22
2.5. Técnicas de determinação de fluoreto	26
2.5.1. Eletrodo íon-seletivo (ISE)	27
2.5.2. Cromatografia de íons (IC)	29
3. Objetivo	32
4. Materiais e métodos	33
4.1. Instrumentação	33
4.2. Materiais e reagentes	35
4.3. Amostras	36
4.3.1. Caracterização das amostras	37
4.4. Preparo das amostras	38
4.4.1. Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	38
4.4.1.1. Decomposição de biodiesel por MIC	39
4.4.1.2. Decomposição de cereais por MIC	40
4.4.2. Decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MW-AD)	41
4.4.3. Métodos de extração	42
4.5. Avaliação do teor de carbono orgânico residual	43

4.6. Avaliação da interferência de carbono orgânico na determinação de íons fluoreto por ISE _____	43
5. Resultados e discussões _____	44
5.1. Caracterização das amostras _____	44
5.2. Avaliação dos métodos de preparo de amostras _____	45
5.2.1. Combustão iniciada por micro-ondas _____	46
5.2.2. Avaliação da decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) _____	64
5.2.3. Avaliação dos métodos de extração de fluoreto _____	65
5.2.4. Avaliação da interferência de carbono orgânico na determinação de íons fluoreto por ISE _____	67
5.3. Determinação de íons fluoreto _____	69
5.3.1. Avaliação do uso da IC _____	70
5.4 Figuras de mérito _____	72
5.4.1. Limites de detecção e quantificação _____	72
5.4.2. Exatidão _____	74
5.4.3. Linearidade _____	75
6. Conclusões _____	76
7. Referências bibliográficas _____	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos. Adaptado de Knothe e colaboradores. ³⁵	10
Figura 2. Estrutura geral dos grãos. Adaptado de McKeivith. ⁶⁴	14
Figura 3. Representação esquemática da possível absorção de íons fluoreto pelas plantas e pelo solo. Adapado de Weerasooriyagedara e colaboradores. ⁷¹	16
Figura 4. Ilustração do procedimento geral utilizado para decomposição de amostras por MIC. Adapado de Flores e colaboradores. ⁹²	23
Figura 5. Forno de micro-ondas e rotor com os frascos utilizados nos procedimentos de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.....	33
Figura 6. Etapas envolvidas no procedimento de preparo da amostra para a decomposição do biodiesel por MIC. A) Material de partida: amostras de biodiesel, lâ de vidro e invólucro de polietileno (PE); B) Pesagem do biodiesel sobre a lâ de vidro envolvida com filme de PE posicionado em suporte de poliestireno (PS); C) Fechamento do invólucro e remoção do excesso de PE com auxílio de pinça e resistência térmica; D) Amostra selada, medindo aproximadamente 1 cm; E) Frasco de combustão contendo o suporte de quartzo, amostra, papel filtro e solução absorvedora.	40
Figura 7. Etapas do procedimento de decomposição das amostras de cereais por MIC. A) Amostras de cereais; B) Pesagem dos cereais cominuídos sobre o fino filme de PE; C e D) Amostras após fechamento da bolsa de PE, medindo aproximadamente 1 cm; E) Frasco de combustão contendo o suporte de quartzo, amostra, papel filtro e solução absorvedora.....	41
Figura 8. Suporte feito com polietileno de alta densidade (PEAD) para decomposição do biodiesel utilizando a MIC. A) Suporte após remoção do excesso de polietileno e B) Suporte com 200 mg de biodiesel.....	48
Figura 9. Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição de biodiesel utilizando como pressão inicial 20 bar de oxigênio (n=3)	49
Figura 10. Decomposição de 150 mg de biodiesel utilizando invólucro de PE de alta densidade. A) Aspecto do frasco e solução absorvedora e B) Suporte de quartzo após MIC.....	50

Figura 11. Registro de imagem do frasco e do suporte de quartzo após decomposição de 750 mg de arroz por MIC utilizando água como solução absorvedora.	51
Figura 12. Registro de imagem dos frascos, suportes e soluções absorvedoras após a decomposição de 150 mg de biodiesel e 150 mg de cada um dos retardantes.....	53
Figura 13. Termograma com o perfil de decomposição dos retardantes de chama avaliados após análise por TGA. (–) Grafite; (–) Lã de vidro e (–) Lã de quartzo.	54
Figura 14. Termograma com o perfil de decomposição do biodiesel puro e na presença dos retardantes de chama avaliados após análise por TGA: (–) Biodiesel puro; (–) Mistura biodiesel e lã de quartzo; (–) Mistura biodiesel e lã de vidro e (–) Mistura biodiesel e grafite.....	55
Figura 15. Suporte de quartzo contendo 200 mg de biodiesel e 150 mg de lã de vidro antes do procedimento de MIC.....	57
Figura 16. Variação de pressão atingida durante MIC na avaliação do uso de invólucro de PE para a decomposição de biodiesel com o uso de lã de vidro como retardante de chama. (n=3).....	58
Figura 17. Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição de biodiesel com o uso de lã de quartzo e lã de vidro como retardantes de chama utilizando como pressão inicial 20 bar de oxigênio. (n=3)	59
Figura 18. Aspecto visual do frasco e suporte de quartzo: A) após digestão de 600 mg de biodiesel com auxílio de lã de quartzo e B) após 650 mg de biodiesel com auxílio de lã de quartzo. Ambas utilizando água como solução absorvedora e 20 bar de O ₂ como pressão inicial.	60
Figura 19. Avaliação do pH e das soluções absorvedoras para a retenção de íons fluoreto após decomposição de 300 mg de grafite e 150 mg lã de vidro. (n=3)	62
Figura 20. Avaliação da interferência de carbono orgânico na determinação de íons fluoreto por eletrodo íon-seletivo (ISE). Resultados apresentados em percentual representam a média e desvio padrão (n=3).	68
Figura 21. Cromatograma obtido para a valiação do uso da IC para a determinação de fluoreto após MIC de 750 mg de farinha de trigo sem ajuste do pH.....	71
Figura 22. Cromatograma obtido para a avaliação do pH para uso da IC após adição padrão de 50 µg L ⁻¹ de fluoreto.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites permitidos de contaminantes inorgânicos em biodiesel segundo a ANP n° 45/2014.	10
Tabela 2. Amostras de biodiesel utilizadas no presente trabalho.	36
Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado no forno mufla para incineração das amostras de cereais segundo método IAL 018/IV.....	38
Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado na técnica de MIC.	39
Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado na digestão de arroz por MW-AD.....	41
Tabela 6. Caracterização das amostras de cereais. Resultados em % (n = 3).	44
Tabela 7. Avaliação do teor de fluoreto por ISE dos materiais utilizados como retardantes de chama (n=3).	61
Tabela 8. Avaliação do pH após MW-AD utilizando HNO ₃ 7 mol L ⁻¹ sem ajuste com NaOH e após ajuste com NaOH (n=3)	65
Tabela 9. Resultados obtidos por ISE após o ensaio de recuperação por adição de analito em dois níveis, após a digestão de 400 mg de arroz. Os resultados expressos são a média e o desvio padrão para n=3.	65
Tabela 10. Resultados para a determinação de carbono orgânico em solução após a digestão das amostras de biodiesel e cereal por MIC e das extrações efetuadas. Os resultados expressos são a média e o desvio padrão para n = 3.	67
Tabela 11. Resultados obtidos por ISE para a determinação de fluoreto após a digestão das amostras de biodiesel e cereal por MIC. Os resultados expressos são a média e o desvio padrão para n = 3.....	70
Tabela 12. Comparação entre os limites de detecção obtidos no presente trabalho com a literatura para diferentes tipos de amostras após decomposição por MIC e determinação de fluoreto por ISE e IC (µg g ⁻¹).....	73
Tabela 13. Resultados obtidos por ISE para avaliação da exatidão após decomposição do CRM NIST 1635 e após o ensaio de recuperação por adição de analito para ambas as matrizes avaliadas. Os resultados expressos são a média e o desvio padrão para n=3. .	75

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA: Análise de variância, do inglês “*Analysis of Variance*”.

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

AOAC: do inglês, “*Association of Official Agricultural Chemists*”

ASTM: Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês, “*American Society for Testing and Materials*”.

CEN: Comitê Europeu de Normalização, do francês, “*Comité Européen de Normalisation*”.

CRM: Material de Referência Certificado, do inglês, “*Certified Reference Material*”.

EN: Normas Europeias, do francês, “*Normes Européennes*”.

F AAS: Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, “*Flame Atomic Absorption Spectrometry*”.

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, “*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*”.

IC: Cromatografia de íons, do inglês, “*ion chromatography*”.

ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”.

ICP-OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado do inglês, “*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*”.

ISE: Eletrodo Íon-Seletivo, do inglês, “*Ion-Selective Electrode*”.

LD: Limite de Detecção, do inglês, “*Limit Of Detection*”.

LQ: Limite de Quantificação, do inglês, “*Limit Of Quantification*”.

MIC: Combustão Iniciada por Micro-ondas, do inglês “*Microwave-Induced Combustion*”.

MW: Micro-ondas, do inglês, “*Microwave*”.

MW-AD: Decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado, do inglês, “*Microwave-Assisted Digestion*”.

MW-UV: Decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, do inglês “*Microwave-Assisted Ultraviolet Digestion*”.

NBR: Norma Brasileira Regulamentadora.

PTFE: Politetrafluoroetileno.

RCC: Teor de carbono residual, do inglês, “*Residual Carbon Content*”.

RESUMO

Neste estudo foi proposto o uso da combustão iniciada por micro-ondas (MIC) para decompor biodiesel e cereais visando à subsequente determinação de íons fluoreto por eletrodo íon-seletivo (ISE). As amostras foram posicionadas sob um suporte de quartzo, contendo um papel filtro previamente umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Os frascos de decomposição foram pressurizados com 20 bar de oxigênio durante 30 segundos. A MIC foi inicialmente avaliada para biodiesel utilizando suporte de polietileno de alta densidade (PEAD), cujos resultados observados para a decomposição de cerca de 50 mg indicaram ser necessária a utilização de retardantes de chama para reduzir a velocidade da reação de combustão. Desta forma, grafite, lã de vidro e lã de quartzo foram avaliados como retardantes de chama, possibilitando decomposições reproduzíveis e aumento da massa de amostra. Foi possível decompor até 600 mg de biodiesel comercial utilizando 150 mg de lã de quartzo em invólucro de polietileno. Posteriormente, a MIC foi adotada para decompor amostras de cereais sendo possível decompor até 750 mg utilizando invólucros de polietileno que evitou a perda do conteúdo lipídico das amostras quando comparado ao uso na forma de comprimidos. Água, TAFIT, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (100 mmol L^{-1}) e NH_4OH (100 mmol L^{-1}) foram avaliadas como solução absorvedora para retenção de íons fluoreto. Recuperações quantitativas foram alcançadas para todas as soluções utilizadas. Considerando esses resultados, água foi escolhida como solução absorvedora o que implica em menor consumo de reagentes, menor geração de resíduos, menor custo e condições mais seguras. A exatidão dos métodos foi avaliada utilizando material de referência certificado (CRM NIST 1635) e por comparação com a técnica de cromatografia de íons (IC) e, após teste estatístico (t-student) com nível de confiança de 95%, não foram observadas diferenças estatísticas significativas tanto para os valores certificados, quanto para o uso da IC. Adicionalmente, foram feitos ensaios de adição de analito nos métodos propostos e recuperações quantitativas foram obtidas (96-101%). Método de extração recomendado pela AOAC foi avaliado e altos teores de carbono dissolvido foram observados, o que implica na necessidade de preparo das soluções de calibração no mesmo meio das amostras para padronizar a mobilidade iônica dos íons fluoreto tanto nas soluções de calibração quanto nas amostras. O RCC nas soluções decompostas obtidas após MIC foi $< 1\%$ (m/m) para todas as amostras. Os limites de detecção por ISE, para as amostras de biodiesel e de cereais foram de 2,81 e 2,43 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Palavras-chave: MIC, fluoreto, retardantes de chama, biodiesel, cereais, ISE.

ABSTRACT

In this work, the use of microwave-induced combustion (MIC) was proposed to digestion of biodiesel and cereals samples for subsequent determination of fluoride by ion-selective electrode (ISE). The samples were placed over a quartz holder containing a filter paper previously moistened with 50 μL of 6 mol L^{-1} NH_4NO_3 . The digestion vessels were loaded with 20 bar of oxygen for 30 seconds. Initially, the proposed procedure was applied to digestion of biodiesel using a MIC. The biodiesel sample (about 50 mg) was supported into a cup of high density polyethylene. An incomplete sample digestion was achieved and this aspect was related to projection of sample due to the fast combustion reaction. In view of these results, the study of flame retardants was evaluated using graphite, glass wool, and quartz wool. Up to 600 mg of biodiesel were efficiently digested using 150 mg of quartz wool as flame retardants and the proposed procedure was effective for all sample mass range studied. Afterwards, the MIC procedure was evaluated to digestion of cereal samples. The loss of oil content of cereal samples were observed using the conventional way to prepare solid samples using pressing at 2 ton to produce pellets of cereal samples. To circumvent this drawback a polyethylene film (about 45 mg) was used to wrapped of solid samples. Up to 750 mg of cereals samples were efficiently digested using a polyethylene film to covered cereals samples and no losses of oil content and no sample projection were observed in the MIC procedure. Water, TISAB, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (100 mmol L^{-1}) and NH_4OH (100 mmol L^{-1}) were evaluated as absorbing solution. Quantitative recoveries were achieved for all absorbing solution studied. For this reason, water was selected as absorbing solution to reduce chemicals, to reduce hazardous residues, to reduce costly and to improve safer conditions. The accuracy of the proposed methods was evaluated using certified reference material (CRM NIST 1635) and no statistically significant differences were observed with certified values in agreement with statistical test (t-student) with a 95% confidence level. Moreover, analyte addition tests were performed and quantitative recoveries were achieved, ranging from 96 to 101%. The extraction method recommended by AOAC was evaluated and the high content of dissolved organic carbon into final solutions requires that standards should be prepare in the same medium of samples to standardization of total ionic strength. The residual carbon content (RCC) in the digested solutions obtained after MIC was less than 1% (m/m) for all samples. The limits of detection by ISE, for the samples of biodiesel and cereals were 2.81 and 2.43 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively.

Keywords: Decomposition, flame retardants, biodiesel, cereals, MIC, fluoride.

1. Introdução

Atualmente a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) traz em seu conjunto de métodos a importância da determinação de flúor em diversos combustíveis a fim de evitar as emissões atmosféricas, principalmente a chuva ácida, utilizando a piroidrólise e a combustão para conversão do flúor total para a sua forma inorgânica possibilitando a subsequente determinação por cromatografia de íons (IC) e eletrodo íon-seletivo (ISE). Porém diesel e biodiesel, que são combustíveis frequentemente utilizados no modal rodoviário para transporte de pessoas e cargas, não estão incluídos nestes métodos.¹⁻⁴

Da mesma forma, a AOAC (*Association of Official Agricultural Chemists*) em seu conjunto de métodos recomenda que a determinação de íons fluoreto em ração animal seja feita após extração, pois a presença deste elemento químico em concentrações elevadas pode ocasionar sérios problemas nos organismos vivos, como por exemplo, a fluorose dentária. Muito embora os cereais sejam frequentemente consumidos por grande parte da população mundial, não há normativa que estabeleça um limite de concentração de fluoreto nesses alimentos, e nos conjuntos de métodos da AOAC estas matrizes não estão incluídas.⁵

O crescimento populacional, concomitante com o crescimento econômico da sociedade, requer uma maior produção e cultivo de alimentos, bem como uma produção energética mais sustentável, ou seja, a partir do uso de fontes renováveis de energia. Nos últimos anos, o biodiesel produzido a partir de oleaginosas tem sido amplamente estudado com o intuito de substituir o óleo diesel nos motores do ciclo diesel. O biodiesel é utilizado na forma pura ou misturado ao diesel em diferentes proporções. No Brasil, segundo o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), desde março de 2018, a presença de 12% de biodiesel (B12) no óleo diesel usado nos motores tornou-se obrigatória.⁶ Gradualmente a presença de biodiesel será acrescida ao diesel, onde o CNPE por meio da resolução N° 16 de 2018 estabelece que até março de 2023 torna-se obrigatória a adição de 15% do biodiesel ao diesel (B15).

Flúor é naturalmente encontrado na natureza como íons fluoreto e a presença deste no biodiesel se dá pela absorção de contaminantes do solo pela planta da qual o biodiesel é produzido. O fluoreto pode estar naturalmente disponível no solo ou ser adicionado, principalmente, durante o processo de fertilização usando rochas, os

chamados fertilizantes fosfatados.⁷ Além disso, a utilização de catalisadores heterogêneos à base de fluorita tem sido amplamente avaliada no processo de produção do biodiesel por transesterificação, onde são observadas altas taxas de conversão de ácidos graxos em éter metílico, tornando esse processo extremamente viável.⁸

Compostos fluorados no biodiesel podem atuar como envenenadores de catalisador automotivo, levando ao aumento na emissão de materiais particulados ao meio ambiente. Em um ambiente ácido, os íons fluoreto têm a característica de formar complexos com íons hidrogênio, sendo o produto de sua combustão altamente prejudicial ao meio ambiente devido ao aumento das emissões de gases tóxicos, além de atuarem no processo de corrosão das partes metálicas dos veículos.⁹ Para tanto, se faz necessário um controle deste contaminante a fim de garantir a sua completa remoção do combustível produzido, tornando sua aplicação menos prejudicial ao meio ambiente e ao veículo.

Nos cereais, íons fluoreto podem estar presentes como um elemento natural inserido pela água fluoretada, fertilizantes fosfatados e rochas do solo à base de flúor (fluorita, fluorapatita e apatita), sendo estabelecido o limite máximo de ingestão de fluoreto de 0,01 a 4 mg por dia, a depender de diversos fatores, como idade e sexo.¹⁰ Alguns elementos presentes nos cereais dependem da concentração para desempenhar um efeito nutritivo ou prejudicial ao corpo humano.

Nesse sentido, íons fluoreto são considerados essenciais para a saúde humana, contribuindo para a prevenção da cárie dentária e para o crescimento ósseo saudável, especialmente durante a fase de desenvolvimento infantil. Porém, acima de certa concentração nos alimentos, efeitos adversos como, por exemplo, a fluorose óssea e dentária, alteração dos níveis de insulina, urolitíase, doenças neurodegenerativas e danos nos tecidos renais e hepáticos podem ser observados.¹¹

Diversos métodos de preparo de amostras foram desenvolvidos na literatura para a decomposição de cereais, embora a maioria deles seja aplicada para a subsequente determinação de elementos tóxicos, como As, Cd e Pb.^{12,13} O desenvolvimento de metodologias analíticas para o preparo de amostras para subsequente determinação de íons fluoreto ainda têm se mostrado um desafio devido à possibilidade de perda do analito por volatilização durante a etapa de preparo de amostras, embora este analito, mesmo em concentrações relativamente baixas apresenta-se como potencialmente poluente ambiental e nocivo à saúde humana.

Devido à alta complexidade da matriz (alto teor de carbono), as amostras de combustíveis e alimentos devem passar por uma etapa de pré-tratamento, sendo essa de alta eficiência de decomposição e, preferencialmente, com menor adição de reagentes. Esses aspectos reduzem a possibilidade de interferências, principalmente, associadas ao carbono e a menor contaminação do branco analítico o que favorece o limite de detecção para a determinação de elementos em níveis traço, além da redução na geração de resíduos, o que vai de encontro com os princípios da química verde.

Dos métodos de preparo de amostras mais recentes, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) vem sendo estudada devido à sua alta eficiência de decomposição, possibilitando o emprego de ácidos diluídos, mesmo para massas de amostra da ordem de 500 mg, sendo altamente avaliada devido a possibilidade de utilização de diversas soluções absorvedoras, tais como soluções alcalinas e até mesmo água, o que possibilita a subsequente determinação de halogênios¹⁴

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de método de preparo de amostras para a decomposição de biodiesel e cereais (arroz, amaranto, chia, linhaça, quinoa, soja e trigo) utilizando a MIC para a subsequente determinação de íons fluoreto por eletrodo íon-seletivo (ISE) e cromatografia de íons (IC). A exatidão do método proposto foi avaliada com uso de material de referência certificado (CRM) NIST 1635 *Trace Elements in Coal* e após ensaios de adição do analito.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Flúor: Aspectos gerais

Encontrado em diferentes matrizes ambientais onde exerce influência em seus parâmetros fisiológicos e bioquímicos, o flúor é o 13º elemento mais abundante na crosta terrestre. É o elemento químico mais reativo e eletronegativo da tabela periódica, ocorrendo no meio ambiente normalmente como íons fluoreto. Assim como o cloro, o flúor pertence à família dos halogênios. Nas condições normais de temperatura e pressão é encontrado na forma gasosa, apresentando coloração amarelo-pálido e devido à sua alta afinidade eletrônica, é encontrado na natureza combinado a outros elementos químicos.¹⁵

A principal fonte natural de flúor no meio ambiente são rochas e minerais, das quais os íons fluoreto são lixiviados por ação do intemperismo natural. Além disso, ações antropogênicas contribuem significativamente no ciclo de distribuição geoquímica do flúor no meio ambiente. Com isso, esse elemento químico pode ser facilmente encontrado em matrizes ambientais, fluidos fisiológicos e em alimentos.¹⁶

2.1.1. Contaminação ambiental

As atividades industriais podem ser uma das principais fontes de contaminação ambiental ocasionadas pelo ser humano. O flúor é lançado ao meio ambiente no processo de produção de fertilizantes, fumigantes, inseticidas, na indústria do vidro e do aço, dentre outros.¹⁷ Além das atividades industriais, a presença de íons fluoreto pode ser diretamente associada ao uso de fertilizantes e agrotóxicos com altos teores deste elemento químico nos solos e plantas.

No processo de fertilização do solo geralmente é utilizado fertilizante fosfatado produzido a partir de rochas de fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Este tipo de fertilizante é largamente utilizado para o fornecimento de P, principalmente, em solos com deficiência de macronutrientes.⁷ Aproximadamente 80% do flúor presente nas rochas, utilizadas como matéria-prima para a produção de fertilizantes, é retido no produto final, sendo este transferido para o solo e pode ser absorvido pelos grãos.^{7,18} Os agrotóxicos são utilizados em larga escala no cultivo de alimentos com o intuito de destruir ou, em alguns casos, mitigar a ação das pragas nas plantações, onde geralmente

são utilizados agrotóxicos contendo fluorsilicato de bário (BaSiF_6), fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6), fluoreto de sulfúrio (SO_2F_2), e a trifluralina ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$).¹⁵

Nos solos o flúor está presente na forma de íons fluoreto, onde fica retido na fração mineral por reação de troca de ligantes. Devido à alta disponibilidade de materiais rochosos solúveis com alto teor de fluoreto, em condições levemente ácidas os íons fluoreto são facilmente solubilizados nos solos, levando à formação de complexos com Al e H, além de sais de fluoreto, como NaF, KF, e NH_4F .¹⁷ Em solos de grãos finos, ou seja, com alto teor de argila, o pH ideal para a mobilidade de íons fluoreto é da faixa de 6,0 a 6,5, pois em pH inferior a 6 são formados complexos catiônicos, por exemplo AlF_2^+ , que inibem a adsorção dos íons fluoreto ao solo.²⁰ Em geral, elevada concentração de flúor é observada nos solos em áreas rurais e de menor densidade demográfica, variando de 200 a 300 mg kg^{-1} . Contudo, em regiões urbanas e caracterizadas por intensa atividade industrial a contaminação do solo pode atingir concentrações ainda maiores, da ordem de 5000 mg kg^{-1} .²¹

As atividades vulcânicas e a queima de combustíveis, como o carvão, contribuem significativamente para a emissão de materiais particulados e gases ricos em flúor lançados em grandes quantidades no meio ambiente.¹⁷ Durante a queima dos combustíveis ocorre a emissão de diversos elementos tóxicos, como As, Se e Hg, bem como emissão de flúor, na forma de cinzas finas, fumaça e gases de combustão, ocasionando severa poluição atmosférica.^{22,23} Em trabalho apresentado por Li e colaboradores,²⁴ foi reportado que a combustão de carvão libera um alto teor de gases contendo flúor para a atmosfera e este é rapidamente combinado com vapor no ar para formar um aerossol ou uma névoa de HF, sendo assim, aderido à superfície de culturas como, por exemplo, da pimenta e do milho.

Nos carvões, o teor de flúor varia na faixa de 20 a 500 mg kg^{-1} , sendo geralmente emitido nas formas de HF, SiF_4 e CF_4 durante a combustão e pirólise do combustível, podendo causar diversos danos, desde a corrosão das instalações até a formação de compostos organofluorados de alto potencial tóxico ao meio ambiente e a saúde humana.²⁵ Os estudos a cerca das contaminações atmosféricas decorrentes do processo de fabricação de diversos produtos, como cerâmicas e fertilizantes, e provenientes da queima de combustíveis tem sido crescentemente avaliados devido à emissão de gases e materiais particulados que causam efeitos deletérios ao meio ambiente, como a ocorrência de chuva ácida, o aumento do aquecimento global

relacionado aos gases do efeito estufa, que são compostos principalmente por dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e gases fluorados.^{25,26}

Diferentemente dos outros gases relacionados ao o efeito estufa, os gases fluorados não são provenientes de fontes naturais, eles são produzidos exclusivamente pelas atividades antropogênicas, sendo eles os hidrofluorcarbonetos (HFCs), compostos perfluorados (PFCs), hexafluoreto de enxofre (SF₆) e trifluoreto de nitrogênio (NF₃), que apresentam uma ampla gama de aplicações industriais, como por exemplo, utilização como extintores de incêndio, gases de refrigeração ou até mesmo como solventes. Dentre os gases poluentes atmosféricos, o flúor se destaca por ser considerado o mais prejudicial e o mais fitotóxico poluente residual.²⁶

2.1.2. Efeitos tóxicos do flúor

A contaminação elevada dos solos com íons fluoreto pode ocasionar um acúmulo deste nas plantas em concentrações superiores às encontradas no meio ambiente, tendo relação direta com a natureza do solo, as espécies vegetais, a forma com que o elemento está disponível no solo e a concentração. Nos solos, aproximadamente 90% do fluoreto naturalmente presente está altamente ligado às partículas do solo, ou seja, é insolúvel, sendo pouco difundido para as plantas. Porém alguns fatores afetam a absorção deste íon pelas plantas, como a alteração no pH do solo e a presença de outros íons, como por exemplo, a presença de Ca no solo causa a diminuição da absorção de fluoreto pelo chá-da-índia (*Camellia Sinensis L.*).²⁷

A absorção de elevadas doses de fluoreto pelas raízes das plantas podem causar danos irreversíveis às plantas, como a redução na biomassa das raízes, inibição de enzimas devido às interações com Ca²⁺ e Mg²⁺, distúrbios celulares e metabólicos.¹⁵ Em estudo apresentado por Kumar e Singh foi avaliada a influência da contaminação de fluoreto no cultivo de algodão (*Gossypium Hirsutum L.*).²⁸ Os autores evidenciaram diversos efeitos nocivos para a produção de algodão com a irrigação utilizando água com elevada contaminação de íons fluoreto (100 a 1000 mg L⁻¹), tais como a capacidade de realizar fotossíntese, crescimento das plantas e conteúdo de clorofila, sendo reduzido significativamente.

Em outro estudo, apresentado por Mondal²⁹ foi feita a avaliação dos efeitos fitotóxicos e na germinação que o flúor pode causar nas plantações de arroz. Foram avaliadas quatro amostras de diferentes variedades de arroz (*Oryza sativa*), o estudo foi conduzido em laboratório com auxílio de placa de *Petri* para o cultivo do cereal. Foram

feitas adições crescentes de fluoreto de sódio (NaF), em três níveis diferentes (5, 10 e 20 mg L⁻¹) de solução de NaF por 28 dias. Ao final do experimento diversas análises foram conduzidas, desde análises bioquímicas à avaliação do acúmulo de íons fluoreto nas raízes e brotos cultivados. Foi observada para todas as variedades de arroz estudadas uma diminuição na germinação com aumento da concentração de fluoreto, sendo reduzido até 7% com a adição de 5 mg L⁻¹ e até 14 e 19% quando adicionados 10 e 20 mg L⁻¹, respectivamente. Todas as amostras cultivadas apresentaram maior acumulação de íons fluoreto na raiz do que na parte aérea. Os autores observaram também um alto acúmulo de flúor na palha do arroz.

Devido à alta afinidade do íon fluoreto com o cálcio presente nos ossos e dentes, a ingestão em excesso de flúor pode causar fluorose dentária e esquelética. Por esse motivo, o recomendado pelo instituto de medicina dos Estados Unidos da América para a ingestão diária de flúor é de 0,01 a 4 mg a depender de diversos fatores, como idade e sexo.¹⁰ Em trabalho apresentado por Garcia-Montalvo e colaboradores,³⁰ foram feitos estudos *in vivo* utilizando ratos, onde foi feita a administração diária de 0,17 mg de fluoreto, e foi possível observar que após quatro semanas de ingestão de fluoreto houve uma diminuição de 20% na secreção da insulina. Menoyo e colaboradores³¹ também efetuaram estudos *in vivo* e obtiveram resultados similares aos apresentados por Garcia-Montalvo. Esses resultados podem afetar a tolerância à glicose e, conseqüentemente, aumentar a gravidade do diabetes.

No corpo humano, compostos de flúor são absorvidos pelo estômago e pelo intestino e excretados pela urina e pelo suor. Em pH ácido, como encontrado nos estômagos, o flúor é rapidamente convertido a HF, causando diversas doenças gastrointestinais.³² Em estudo apresentado por Nayak e colaboradores,³³ foram avaliados o teor de fluoreto em urina de 600 voluntários, sendo 342 adultos e 258 crianças que residem na Índia, próximo a áreas com elevada contaminação de fluoreto nas águas utilizadas para consumo humano, chegando a apresentar concentrações da ordem de 29 mg L⁻¹. Dos 600 voluntários estudados, 157 foram diagnosticados clinicamente com fluorose dentária, sendo 85 crianças e 72 adultos. Na urina das crianças que foram diagnosticadas clinicamente com fluorose dentária o teor de fluoreto chegou a 2,88 mg L⁻¹ e nos adultos 10,36 mg L⁻¹. Na urina das crianças sem diagnóstico clínico de fluorose dentária o teor de fluoreto ficou em torno de 0,758 mg L⁻¹ e nos adultos 0,331 mg L⁻¹. Segundo os autores, estes resultados auxiliaram o diagnóstico de fluorose dentária, que até os dias atuais são efetuados apenas com exames clínicos.

Em estudo apresentado por Agalakova e colaboradores,¹¹ os autores puderam observar que compostos inorgânicos de flúor são citotóxicos e induzem a morte de diversos tipos de culturas celulares, incluindo tecidos de rins, fígado e cérebro. No estudo desenvolvido por Liu e colaboradores,³⁴ a ingestão de água com concentração de flúor de 3 mg L⁻¹ está relacionada com o sobrepeso em crianças com idade escolar na China. Já para Xiong,³⁵ a exposição à água com conteúdo de flúor acima de 2 mg L⁻¹ é suficiente para acarretar danos ao fígado e comprometimento das funções renais. Segundo Khainar e colaboradores,³⁶ o flúor pode se combinar com Ca²⁺ no sangue para formar fluoreto de cálcio (CaF₂) insolúvel, levando à hipocalcemia, sendo esta caracterizada pela deficiência nutricional de cálcio no sangue.

De acordo com a OMS, grande fração do flúor ingerido e inalado é absorvida rapidamente pelo organismo a partir do aparelho digestivo e pulmonar. Sendo, posteriormente, transportado através do sangue e uma parte é então excretada pelos rins e outra parte fixada aos tecidos calcificados.^{19,37}

2.2. Biodiesel

Apesar do descobrimento de novos poços de petróleo, existe uma preocupação global com relação ao esgotamento das fontes de energia fóssil para os próximos 50 anos, destacando assim a enorme necessidade de se buscar outras fontes alternativas, principalmente pelo grande aumento no consumo mundial de energia. Somado a isso, grande parte das reservas de petróleo no mundo estão localizadas no Oriente Médio, cerca de 80%, e os constantes conflitos políticos fazem com que haja uma instabilidade no suprimento e nos preços do combustível, servindo de incentivo para que várias nações reduzam a dependência em relação às importações do produto.³⁸

Dentre as mais diversas fontes alternativas de energia atualmente utilizadas, o biodiesel têm se destacado devido à possibilidade de ser produzido utilizando uma ampla variedade de matérias-primas de biomassa, ser um produto altamente biodegradável, além de apresentar baixa toxicidade.^{38,39}

O biodiesel vem ganhando destaque frente ao óleo diesel, pois o mesmo apresenta uma maior eficiência de combustão, menor teor de compostos sulfurados e compostos aromáticos, baixa emissão de materiais particulados, alto índice de cetano e melhor lubrificidade. Ademais, há uma maior segurança no transporte e no armazenamento do biodiesel, justamente por este combustível apresentar maior ponto

de fulgor, representando uma redução na emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente, como o CO₂ e CO.⁴⁰

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece parâmetros e limites de controle de qualidade para o biodiesel, que com base na sua regulamentação recomenda o uso das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), da Organização Internacional para Padronização (ISO) e do Comitê Europeu de Normalização (CEN).⁴¹

A ANP define o biodiesel como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtido a partir da reação de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, podendo substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. O processo de transesterificação pode ser catalítico ou não catalítico. Nas reações onde não se utilizam catalisadores, basicamente são utilizados etanol, butanol, propanol e metanol supercrítico.⁴²

Em geral, a rota catalítica é a mais utilizada, e pode ser dividida em duas: catálise heterogênea ou catálise homogênea. A catálise homogênea é a mais utilizada, atualmente, na qual são utilizados os catalisadores ácidos (HCl e H₂SO₄) ou alcalinos (KOH e NaOH), sendo a catálise alcalina a mais empregada devido ao menor custo e facilidade de obtenção dos reagentes. Porém, após a produção da mistura de alquil ésteres estes catalisadores necessitam passar por uma etapa de neutralização e separação do produto final, resultando em enorme consumo de água no processo de produção do biodiesel e demandando um maior tempo de produção.^{43,44}

Atualmente para a produção de biodiesel comercial a reação de transesterificação dos triglicerídeos de óleo vegetal e/ou gordura animal, prosseguida utilizando um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, é conduzida utilizando catalisadores alcalinos como KOH ou NaOH, sendo denominada como catálise homogênea, onde o subproduto indesejado da reação é a glicerina. Diversas formas de obtenção do biodiesel têm surgido no intuito de diminuir a produção deste subproduto. A principal rota de transesterificação utilizada para a produção de biodiesel é representada na Figura 1.

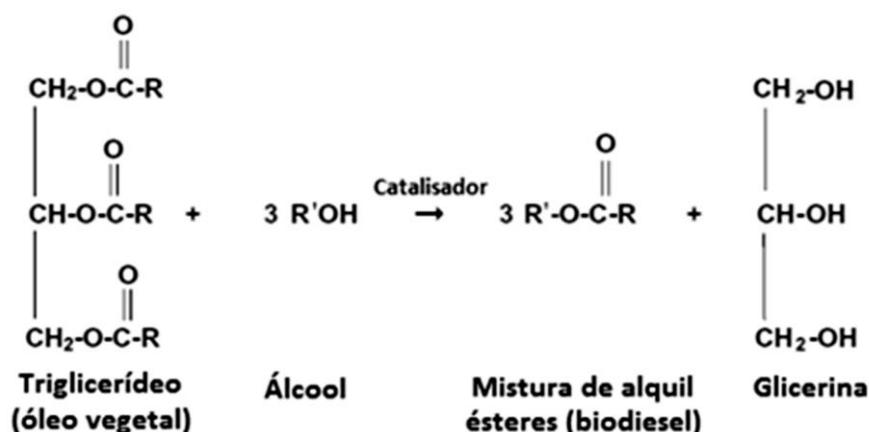


Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos. Adaptado de Knothe e colaboradores.⁴⁵

A catálise heterogênea vem sendo amplamente estudada, ainda que o processo tradicionalmente utilizado seja a catálise homogênea. Na catálise heterogênea há um emprego maior do tempo de reação, entretanto, esta apresenta alta seletividade para formação do produto final, reduzindo significativamente a quantidade de água necessária na etapa de lavagem dos monoésteres produzidos, sendo ambientalmente e economicamente mais viável. A etapa de lavagem é requerida para que o produto final obedeça aos padrões definidos pela legislação. Adicionalmente, os catalisadores sólidos podem ser facilmente separados e reutilizados.⁴⁶ A Tabela 1 apresenta os limites permitidos de acordo com a ANP n° 45 de 2014, para a comercialização e emprego do biodiesel em mistura combustível juntamente com o óleo diesel.⁴²

Tabela 1. Limites permitidos de contaminantes inorgânicos em biodiesel segundo a ANP n° 45/2014.

Parâmetro	Unidade	Limite
Enxofre total, máx.	mg kg ⁻¹	10
Sódio + Potássio, máx.	mg kg ⁻¹	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg kg ⁻¹	5
Fósforo, máx.	mg kg ⁻¹	10

Embora a normativa aborde diversos parâmetros físico-químicos que são regulamentados para o controle de qualidade do biodiesel, nesta sessão serão abordados e discutidos apenas os parâmetros referentes ao controle de contaminantes inorgânicos

no biodiesel. As normativas recomendam que o monitoramento dos teores de contaminantes inorgânicos presentes no biodiesel seja feito após diluição com xileno ou querosene.

A presença de cálcio, enxofre, fósforo, magnésio, potássio, e sódio no biodiesel podem estar relacionados com a matéria-prima, processo de produção ou armazenamento do combustível.^{47,48} Diversos estudos demonstram que a elevada concentração desses elementos pode causar corrosão de partes do motor, o que afeta o seu desempenho, podem reduzir a estabilidade oxidativa do combustível e ocasionar diversos problemas ambientais, como a formação de chuva ácida, emissão de gases nocivos ao meio ambiente, bem como atuarem como envenenadores dos catalisadores automotivos.^{49,50}

Fósforo no produto final é proveniente majoritariamente dos fosfolipídios presentes naturalmente no óleo vegetal e gordura animal. Isto pode ser um aspecto negativo do biodiesel em relação ao diesel, pois o diesel não apresenta estes mesmos teores elevados de P. A presença de fósforo pode favorecer a formação de sais insolúveis como fosfatos. No pré-tratamento térmico, degomagem, do óleo ou gordura há a remoção de grande parte dos fosfolipídios e de outras impurezas como, por exemplo, íons metálicos e substâncias coloidais. Sem essa etapa o rendimento da reação de transesterificação pode ser reduzido de forma significativa.⁴⁹

O enxofre no biodiesel é proveniente da estrutura celular das plantas, sendo sua presença no diesel de petróleo em maior nível de contaminação que no biodiesel devido ao processo de decomposição dos fósseis. Sua emissão leva a inúmeros problemas ambientais, sendo um dos principais a formação de ácido sulfúrico e sulfônico, que são causadores da chuva ácida. Além disso, são efeitos também observados, a deposição de sais insolúveis de sulfatos e a emissão de gases que contribuem para o efeito estufa.⁵¹

Fósforo e S estão frequentemente relacionados à poluição ambiental, devido à emissão de materiais particulados causando chuva ácida, bem como a corrosão das partes metálicas do motor.⁴⁹⁻⁵¹

2.2.1. Flúor em biodiesel

Os compostos fluorados podem atuar como envenenadores do catalisador automotivo. Em um ambiente ácido, os íons fluoreto têm a característica de formarem complexos com os íons hidrogênio, na forma de HF_2^- e H_2F_2 , sendo o produto de sua combustão altamente prejudicial ao meio ambiente.^{9,52} Atualmente os avanços nas

pesquisas acerca da utilização de catalisadores heterogêneos à base de flúor para a produção de biodiesel podem vir a ser uma das principais vias de acesso de fluoreto ao combustível, embora este tipo de catalisador ainda não sejam comercialmente utilizados.⁵³

Com o crescimento da catálise heterogênea, novos materiais estão sendo atualmente utilizados, como zeólitas, óxidos inorgânicos (CaO), sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, dentre outros.⁵⁴ A utilização de CaO é amplamente abordado na literatura por apresentar elevada atividade catalítica. Estudos recentes utilizam a impregnação de sais de fluoreto com o intuito de aumentar a atividade catalítica no processo de transesterificação, com o uso de KF/CaO o rendimento da reação de transesterificação geralmente é da ordem de 96% e a recuperação dos catalisadores da ordem de 90%. A principal vantagem da utilização de catalisadores heterogêneos está diretamente relacionada à estabilidade química do catalisador reacional, o que permite sua utilização em outros ciclos de produção com baixa perda de atividade catalítica, porém a principal desvantagem está relacionada com a possibilidade de contaminação do produto final com íons fluoreto.^{8,55-57}

A catálise homogênea apresenta como vantagem a velocidade de reação e NaOH tem sido amplamente utilizado na produção de biodiesel devido à facilidade de mistura do reagente ao óleo, embora a principal desvantagem desse tipo de catálise esteja relacionada ao reaproveitamento do catalisador, onde o mesmo é totalmente consumido na reação. Outros problemas estão relacionados ao uso de catálise homogênea no processo de transesterificação, sendo a formação de emulsão e saponificação os mais indesejáveis.⁵⁸

Na etapa de purificação do biodiesel são utilizados cerca de 3 litros de água para a lavagem para 1 litro de biodiesel produzido, onde as águas residuais deste processo são inadequadas para descarte em corpo hídrico devido ao elevado teor de contaminantes inorgânicos.⁵⁹ Segundo resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 357/2005, são estabelecidos os padrões de qualidade das águas e valores máximos permitidos de contaminantes inorgânicos, e é fixado o limite máximo de 1,4 mg L⁻¹ de fluoreto total em águas doces, salinas e salobras.⁶⁰

A *American Society for Testing and Material* (ASTM) pelas normas D 3761, D 5987, D 7359 e D 7994¹⁻⁴ traz os métodos adequados para a determinação de flúor total em carvão, coque, hidrocarbonetos aromáticos e gás liquefeito de petróleo, respectivamente, para subseqüente determinação por ISE e IC, devido principalmente à

problemática das emissões que este contaminante pode causar ao meio ambiente, além da formação de chuvas ácidas. Estas normativas não incluem o biodiesel.

A crescente demanda mundial dos combustíveis renováveis, como o biodiesel, requer um rigoroso controle de qualidade para monitoramento dos parâmetros físico-químicos, e tendo em vista o crescimento elevado da aplicação de novos catalisadores com o intuito de se obter maior rendimento do produto final, a avaliação da presença de resquícios de catalisadores no biodiesel se faz necessária, a fim de reduzir os efeitos ambientais causados pela emissão de gases tóxicos oriundos da queima do combustível além de garantir um bom desempenho do motor e a integridade do mesmo.

2.3. Cereais

O crescimento populacional acelerado e, no caso do Brasil, o incremento significativo de determinadas monoculturas, em especial a soja que têm sido largamente utilizada como ração animal e destinada à exportação, faz com que aumente a demanda na produção e cultivo de matérias-primas agrícolas.⁶¹ Segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU), em 2019 a população mundial atingiu a marca de 7,7 bilhões de pessoas e espera-se que até o ano de 2030 este número supere 8,5 bilhões e, em 2050, seja superior a 9,7 bilhões de pessoas. De 2019 a 2030, segundo os dados, os números representam um aumento de aproximadamente 10%, e de aproximadamente 26% entre 2019 e 2050.⁶²

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) define os cereais como sendo qualquer fruto ou semente comestível da família das gramíneas que pode ser utilizado como alimento.⁶³ Os grãos de cereais e seus produtos alimentares derivados representam uma parte importante da dieta humana, fornecendo energia e nutrientes. A OMS recomenda a ingestão diária de 20 g de cereais.⁶⁴

De modo geral, o grão dos cereais é composto de farelo, germe ou embrião e endosperma. Os cereais são basicamente utilizados para a fabricação de farinhas destinadas a produtos de panificação e consumo *in natura*, enquanto que as fibras e os farelos são usados na fabricação de ração animal. O farelo é composto da combinação de aleurona e pericarpo, que são as camadas externas do grão.⁶⁵ A Figura 2 ilustra a estrutura geral dos grãos de cereais.

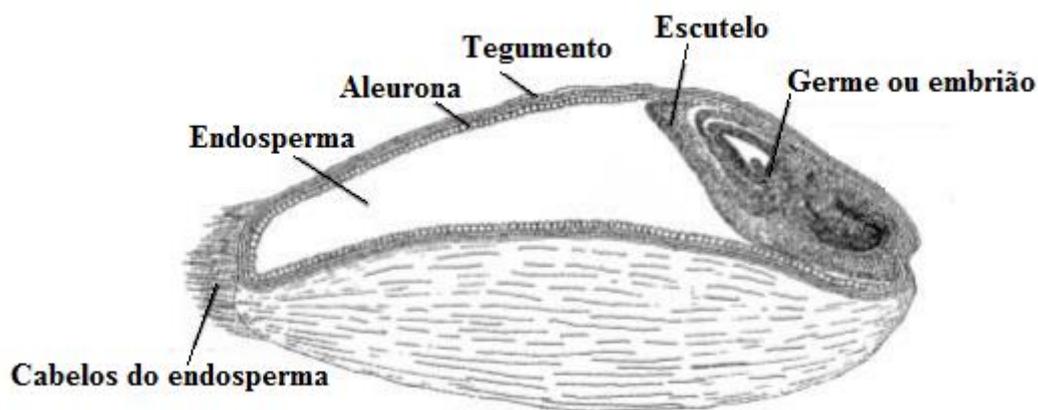


Figura 2. Estrutura geral dos grãos. Adaptado de McKevith.⁶⁶

O endosperma é a parte central dos cereais, rico em proteínas e carboidratos energéticos, representando cerca de 80% do peso dos cereais.⁶⁶ O endosperma é revestido por uma ou três camadas de células, denominadas aleuronas, ricas em cinzas, proteínas, vitaminas, lipídios e enzimas, que funciona na germinação de sementes, provendo o suprimento de hidrolases, glucanases e proteinases, capazes de converter proteínas, lipídios e amido presentes no endosperma em aminoácidos, açúcares simples e ácidos graxos a fim de garantir o crescimento do embrião ao longo da germinação.^{66,67}

Nos cereais em grãos a composição varia de cereal para cereal, mas o maior constituinte são os carboidratos, representando aproximadamente 75% da composição total, seguido de proteínas e fibras, que somam cerca de 20% da composição dos cereais.⁶⁸ O arroz (*Oryza Sativa*) é um cereal originário da China, no sul da Ásia, onde é cultivado há aproximadamente sete mil anos. De acordo com a *Food and Agriculture Organization* (FAO), o arroz é o segundo cereal mais popular do mundo, cultivado em 113 países e sendo considerado alimento básico para mais da metade da população mundial.⁶⁹

Todo arroz integral que é submetido ao polimento, perde as camadas de pericarpo, aleurona, subaleurona, o embrião e um pouco do endosperma, restando apenas o endosperma amiláceo, conhecido como arroz branco. As frações que são perdidas com o polimento formam o farelo. Após o beneficiamento, o farelo apresenta cerca de 80% das proteínas presentes no arroz. No processo de polimento do arroz, onde são retiradas as camadas externas do grão, permanece o endosperma, que é a parte mais utilizada na alimentação humana.^{66,69}

Trigo (*Triticum Aestivum e Triticum Durum*) é o segundo cereal mais cultivado no mundo, representando cerca de 30% da produção mundial de grãos, perdendo apenas para o milho. A espécie mais cultivada mundialmente é a *Triticum Aestivum* utilizada largamente para a panificação, enquanto a segunda espécie, *Triticum Durum*, é utilizada basicamente na produção de macarrão.^{67,70} Cereais como o arroz, milho e trigo são fontes de amido, que são fontes primárias de energia para o corpo humano.⁶⁸

Amaranto (*Amaranthus*), quinoa (*Chenopodium Quinoa*), chia (*Salvia Hispanica*) e linhaça (*Linum Usitatissimum*) não estão presentes na família botânica das gramíneas, desta forma estes são denominados como pseudo-grãos, mas em geral são incluídos aos grãos de cereais devido ao seu atrativo perfil nutricional e uso muito similar aos cereais. Quinoa e amaranto pertencem à mesma família, *Amaranthaceae*. Atualmente chia teve seu uso aumentado devido ao conhecimento a cerca da composição de seu óleo, rico em ômega 3. A linhaça pertence à família *Linaceae*, é a semente do linho, e é bastante utilizada na culinária devido ao seu alto valor nutricional, além de apresentar alto teor de ômega 3, ômega 6 e ômega 9 em seu óleo.^{71,72}

A soja (*Glycine Max*), pertencente à família *Fabaceae*, a família das leguminosas juntamente com o feijão, ervilha e a lentilha. Embora seja originária da China a sua utilização ao redor do mundo têm crescido exponencialmente, tanto na culinária e na produção de ração animal, como matéria-prima para a produção de biocombustível, biodiesel. Essa leguminosa apresenta em sua composição cerca de 40% de proteína e 20% de lipídeos.⁷²

A presença de minerais nos alimentos é de extrema importância para o correto funcionamento do organismo humano e podem ser classificados como macro e microminerais. Os macrominerais estão presentes em maiores concentrações na dieta, conseqüentemente estão em maiores proporções nos tecidos do corpo, como por exemplo, Ca, Cl, K, Mg e Na. Da mesma forma que os macrominerais, os microminerais são igualmente essenciais para a dieta humana, embora estejam presentes em menores concentrações nos alimentos e nos tecidos do corpo, como por exemplo, Cr, Fe, F, I, e Zn.^{68,70}

De acordo com a concentração de ocorrência no corpo, os elementos químicos presentes nos alimentos podem ser classificados como essenciais, oligoelementos essenciais e tóxicos. Os essenciais são aqueles presentes no corpo em mg kg⁻¹ (ppm), como por exemplo, Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn F e Cl. Já os oligoelementos são aqueles presentes no corpo em µg kg⁻¹ (ppb), como é o caso do Co, Cu, I e Mn. O desequilíbrio

nutricional na ingestão destes elementos pode ocasionar problemas ao corpo. Ingestão abaixo do recomendado pode resultar em deficiência, enquanto que, a ingestão acima do recomendado resulta em potencial toxicidade. Alguns elementos são potencialmente prejudiciais devido às propriedades cumulativas que estes apresentam no organismo humano, como o As, Ba, Ni, Cd, Sb, Pb, Hg e Al, sendo estes classificados como elementos tóxicos.^{68,70}

2.3.1. Flúor em cereais

O flúor pode ser bioacumulado nas plantas, sendo observada sua acumulação em diferentes partes, principalmente nas raízes, mas também em caules, folhas, frutos e brotos. A acumulação de flúor nas plantas pode ocasionar diversas alterações nas propriedades das mesmas, como redução no teor de proteína, redução na capacidade de conversão dos açúcares em carboidratos, redução significativa na clorofila alterando o processo natural de fotossíntese, dentre outros. Em solos contaminados a absorção do elemento químico flúor pelas plantas é facilitada em solos ácidos (pH menor que 6), pois neste tipo de solo o flúor é facilmente solubilizado.⁷³

Devido à alta fitotoxicidade, em excesso, flúor pode causar danos para a maioria das plantas e um retardo no seu crescimento.¹⁹ Na Figura 3 é esquematizado o possível processo de absorção dos íons fluoreto pelas raízes das plantas.

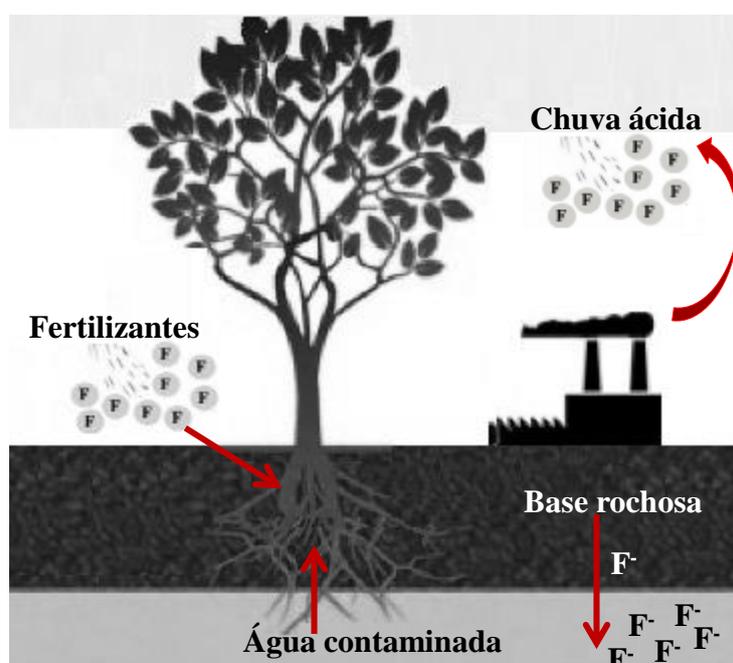


Figura 3. Representação esquemática da possível absorção de íons fluoreto pelas plantas e pelo solo. Adaptado de Weerasooriyagedara e colaboradores.⁷³

Próximo das áreas industriais a contaminação por fluoreto é elevada, seja devido à formação de chuva ácida que contamina o solo e posteriormente sendo transferido para as plantas, ou até mesmo pela absorção do flúor lançado na atmosfera, normalmente na forma gasosa como HF ou SiF₄, que rapidamente é absorvido pelas folhas através das cutículas e estômatos.^{15,24,26,73}

São diversas as vias de acesso deste elemento químico na estrutura das plantas. A contaminação dos lençóis freáticos pelas bases rochosas com elevado teor de flúor em sua composição química pode ser a principal via, pois desta forma a água com alto teor de fluoreto dissolvido é absorvido pelas raízes e são transportados para as folhas e sementes, via xilema, onde são acumulados. A entrada de fluoreto nas plantas, geralmente se dá pelos estômatos, onde em seguida migra para a parede celular da planta e se acumula nas raízes, nas folhas e nos brotos, sendo observada uma maior acumulação nas raízes.⁷⁴

2.4. Técnicas de preparo de amostras para subsequente determinação de íons fluoreto

Na literatura poucos estudos foram publicados para a determinação de fluoreto em cereais, enquanto para amostras de biodiesel esta avaliação é inexistente, o que possivelmente esteja diretamente relacionado com a dificuldade analítica na etapa de preparo de amostras para a posterior determinação deste elemento. Em geral, os métodos de preparo de amostras envolvem a decomposição de matéria orgânica e a principal preocupação é a conversão do flúor para sua forma inorgânica a fim de mantê-lo em solução para posterior determinação. Diferentes técnicas têm sido recomendadas e aplicadas como preparo de amostras para diversas matrizes orgânicas e subsequente determinação de íons fluoreto, como a extração, fusão alcalina, piroidrólise, bomba de combustão e a combustão iniciada por micro-ondas.⁷⁵

Esses métodos apresentam inúmeras desvantagens, principalmente relacionadas à determinação de fluoreto em baixas concentrações, devido aos altos limites de detecção e quantificação relacionados ao maior número de etapas, necessidade de uso de mistura de reagentes levando à maior contaminação. Genericamente, outras desvantagens são o alto consumo de reagentes e geração de resíduos, longo tempo de

preparação da amostra, baixa frequência analítica e alto teor de carbono residual associado principalmente à técnica de extração.⁷⁶⁻⁷⁹

Embora não seja a técnica mais comum, em trabalho desenvolvido por Malde e colaboradores⁸⁰ foi proposto o uso da fusão alcalina como técnica de preparo de amostras para determinação de íons fluoreto em alimentos. Foram utilizados 0,5 g de amostra e 5 mL de NaOH 8 mol L⁻¹. A amostra e a solução de NaOH foram misturadas em cadinhos, onde estes foram secos em chapa de aquecimento e após foram submetidos ao procedimento de fusão utilizando forno mufla. O programa de aquecimento utilizado no forno foi: *i)* 200 °C por 16 h, *ii)* 525 °C por 3 h. Após resfriamento, 15 mL de água destilada foi adicionada e os cadinhos foram novamente colocados em chapa de aquecimento para auxiliar na dissolução do material. Após 2 h, o conteúdo foi diluído com água até o volume de aferição de 50 mL e foi prosseguido do ajuste do pH a 7,5 utilizando HCl concentrado antes da análise por ISE. É importante destacar que a etapa de preparo da amostra desenvolvida pelos autores é extremamente longa, aproximadamente 21 h, não sendo conveniente para uso em escala de rotina.

O desenvolvimento de métodos de preparo de amostras para subsequente determinação de halogênios tem sido alvo de diversos estudos atualmente e ainda é considerado um desafio. Isto se dá, principalmente, devido à alta volatilidade deste elemento, o que pode levar a perdas dos analitos em pH menores que 5, dificultando a utilização combinada de altas temperaturas de digestão com o uso de ácidos concentrados, embora não se tenha um consenso sobre o fator que mais afeta a determinação quantitativa do analito.^{81,82}

Desta forma, a decomposição utilizando ácidos inorgânicos, que é o método mais amplamente empregado para decomposição completa de matrizes orgânicas, torna-se limitada para a posterior determinação de halogênios, pois em meio ácido há formação de compostos voláteis, ocasionando a perda dos analitos. Diversos autores associam a baixa recuperação de íons fluoreto após os procedimentos de decomposição da amostra à perda por volatilização, principalmente em sistema aberto, embora em sistema fechado este mesmo comportamento ainda é bastante relatado na literatura, onde a principal suspeita é que a perda dos íons fluoreto ocorra pela formação de HF em pH ácido (pH < 2), onde a perda por volatilização do analito se dá no processo de abertura das tampas.^{76,77}

Na contramão do que tem sido publicado na literatura, Rocha e colaboradores⁸³ desenvolveram um método de preparo de amostras para digestão de amostras de

alimentos utilizando HNO_3 7 mol L^{-1} em sistema fechado assistido por micro-ondas para subsequente determinação de íons fluoreto por ISE. Os autores utilizaram o seguinte programa de aquecimento: *i*) 800 W por 15 min até $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampa), *ii*) $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min (permanência) e *iii*) resfriamento até temperatura ambiente. Logo após a decomposição das amostras foi feita a transferência quantitativa para frascos volumétricos e prosseguida da neutralização da solução com NaOH 8 mol L^{-1} até pH 2 e após com NaOH $1,8 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 7. Foram observadas recuperações quantitativas, de 84 a 101%, para as amostras avaliadas.

2.4.1. Extração

Um dos métodos mais utilizados para subsequente determinação de halogênios, a extração tem sido largamente explorada na literatura para amostras ambientais, amostras biológicas, produtos alimentícios e combustíveis. Esta técnica se baseia na dessorção, difusão e/ou solubilização dos analitos da matriz em um solvente de extração adequado, onde é possível utilizar soluções alcalinas, água, solventes orgânicos ou até mesmo ácidos inorgânicos, sendo necessária uma seleção criteriosa da solução extratora a fim de levar e manter o analito na solução durante o procedimento. Para a posterior determinação de halogênios o uso de solução alcalina tem sido amplamente empregado como solução extratora, como hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) e soluções de aminas terciárias solúveis em água.⁸⁴

Por ser uma técnica onde geralmente se utilizam solventes diluídos e elevada massa de amostra, não há uma completa degradação da matriz, podendo ocasionar diversas interferências na etapa de quantificação dos analitos devido aos altos teores de matéria orgânica que podem estar suspensas em solução, bem como elevados teores de carbono orgânico presentes na solução final, o que de certa forma é uma grande desvantagem, pois valores elevados podem ser interferentes em diversas técnicas analíticas como, por exemplo, ICP-MS, ICP-OES e ISE, onde nas técnicas utilizando plasma, como ICP-MS e ICP-OES, podem ocorrer incrustações na câmara de nebulização, no cone de amostragem ou skimmer, bem como instabilidade do plasma, podendo causar até mesmo a sua extinção.^{85,86} Nas técnicas envolvendo o uso de eletrodos, como a ISE para a determinação de fluoreto pode ocorrer um efeito de passivação do eletrodo e depósitos na superfície do mesmo, causando interferência nas medições.^{87,88}

Outras desvantagens estão associadas ao uso da extração, como por exemplo, o grande volume de solvente utilizado para a extração, o que tem relação direta com a quantidade de resíduos gerados após a análise, além da possibilidade de contaminação pela adição de altas quantidades de reagentes o que afeta de maneira significativa o limite de detecção (LD). Em geral, os procedimentos de extração são relativamente demorados, embora sejam facilmente executados.

Em trabalho desenvolvido por Dugo e colaboradores⁸⁹ a extração líquido-líquido foi utilizada para amostras de óleos comestíveis, adquiridos em comércio local na Itália (óleo de soja, óleo de girassol, óleo de amendoim e óleo de milho), onde 500 mg de óleo foi pesado em béquer de teflon com tampa de PTFE. Foi feita a adição de 25 mL de água ultrapura ajustada a pH 8 com auxílio de uma solução tampão de carbonato/bicarbonato de sódio e após, a mistura foi colocada sob agitação magnética por 30 minutos sob aquecimento a 70 °C. Ao término do tempo de aquecimento a mistura foi submetida a banho ultrassônico operando em frequência de 50 kHz a 70 °C por 10 minutos e após a mistura foi levada para centrifugação a 1000 rpm por 5 minutos, sendo o sobrenadante coletado em frasco de polipropileno de 50 mL. O procedimento inicial é repetido com o intuito de garantir uma extração quantitativa do analito, avolumado até o volume de aferição e após a solução foi filtrada com filtro de 0,2 µm para a remoção do resíduo orgânico, tornando possível a utilização na IC. O método se mostrou adequado para posterior determinação de diversos ânions, como fluoreto, cloretos, brometos, iodetos, nitratos, nitritos, fosfatos e sulfatos por IC. Recuperações quantitativas foram observadas para os analitos, de 86 a 98% após adição padrão. Embora tenha sido utilizada grande quantidade de etapas para o procedimento de extração, o método desenvolvido é relativamente simples, onde para o procedimento de extração foram utilizados cerca de 90 minutos.

2.4.2. Piroidrólise

A piroidrólise têm se mostrado uma técnica relativamente simples para o preparo de amostras, sendo geralmente empregada em matrizes inorgânicas para subsequente determinação de halogênios (F, Cl, Br e I), B e S por diversas técnicas analíticas, como ISE, IC, ICP-OES e ICP-MS.⁹⁰ De um modo geral, a técnica baseia-se na reação de hidrólise, onde a amostra é submetida ao aquecimento em elevadas temperaturas, aproximadamente 1000 °C, para que desta forma os elementos sejam liberados da matriz, como seus respectivos ácidos com auxílio de uma vazão constante de vapor

d'água. Os ácidos formados são retidos em uma solução absorvedora adequada, para subsequente determinação. A reação geral de piroidrólise para a liberação de fluoreto é expressa pela equação 1, onde M é um elemento metálico.^{90,91}



O uso de soluções alcalinas e água têm sido bastante empregados como solução absorvedora dos ácidos resultantes da piroidrólise com o intuito de converter os analitos para a sua forma iônica. Para promover a volatilização quantitativa dos analitos o uso de aceleradores, como o V_2O_5 e WO_3 , tem sido proposto na literatura por atuarem como fundentes e devido à facilidade de reação com compostos mais refratários. O acelerador mais utilizado atualmente para volatilização de íons fluoreto presentes em combustíveis e materiais com altos teores de sílica é o V_2O_5 , pois este apresenta ponto de fusão próximo a $700\text{ }^\circ\text{C}$, estando na forma líquida durante a piroidrólise devido à alta temperatura empregada, aumentando desta forma a interação entre a amostra e o reagente, o que de certa forma facilita a reação e a liberação do analito.^{90,91}

A piroidrólise é uma técnica relativamente simples, e atualmente é recomendada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) para a subsequente determinação de flúor em carvão.²

Em trabalho apresentado por Dressler e colaboradores,⁹¹ a piroidrólise foi utilizada com auxílio de V_2O_5 como acelerador. Foram utilizadas de 5 a 120 mg de carvão mineral, previamente misturadas com o acelerador em diferentes razões acelerador/amostra de 0 a 4 (m/m) e foram observadas recuperações quantitativas para fluoreto mesmo na ausência de V_2O_5 . Após foi feita a avaliação do tempo de piroidrólise e foi observado que acima de 7,5 minutos de aquecimento a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ recuperações de 97% foram possibilitadas. Ao término do programa de aquecimento, a solução foi coletada em frasco de polipropileno e aferido a 5 mL com água ultrapura. Com o intuito de efetuar a quantificação por ISE foi adicionado 5 mL de TAFIT. O método desenvolvido mostrou-se adequado para a posterior determinação de íons fluoreto em carvões por ISE após avaliação de 6 amostras de CRM de carvão, onde foi demonstrada a exatidão do método proposto. O LQ calculado foi de $5,0\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$, possibilitando a quantificação em todas as amostras avaliadas.

Em outro trabalho desenvolvido pelo mesmo grupo de pesquisa anteriormente citado, Antes e colaboradores⁹² demonstram a aplicabilidade da piroidrólise como um método adequado de preparo de amostras para posterior determinação de flúor e cloro

em combustíveis fósseis por ISE e ICP-OES, respectivamente, onde o sistema foi desenvolvido no próprio laboratório, o que representa uma grande vantagem desta técnica, pois o custo relativo à aquisição de equipamentos é relativamente baixo. Foi utilizado como acelerador V_2O_5 na razão 1:1 (m/m) amostra/acelerador, sendo esta a principal desvantagem da técnica devido a geralmente o uso de aceleradores se fazer necessário ocasionando em alto consumo de reagente. Os autores relatam que é possível obter uma frequência analítica de cinco amostras por hora, o que para análises de rotina pode vir a ser uma desvantagem desta técnica. É importante mencionar que em trabalho anterior, para a determinação de fluoreto em carvão, a utilização de solução absorvedora não se fez necessária tendo em vista que o próprio vapor d'água gerado pela pirolíse seria capaz de trazer o fluoreto para a solução devido a elevada solubilidade do HF em água. Para a posterior determinação de Cl, a utilização de solução absorvedora levemente alcalina se faz necessário. Desta forma, os autores avaliaram a utilização de $(NH_4)_2CO_3$ e NH_4OH 10, 25, 50 e 100 mmol L^{-1} como solução absorvedora. Foi observado que a utilização de ambas as soluções na concentração de 50 mmol L^{-1} foram obtidas recuperações quantitativas para ambos os analitos, acima de 97% de recuperação e após avaliação do CRM de carvão os resultados obtidos estão de acordo com o valor certificado, demonstrando a exatidão do método desenvolvido.

2.4.3. Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

Das técnicas de preparo de amostras mais recentes, a MIC vem sendo utilizada para a decomposição de diversas matrizes orgânicas e inorgânicas consideradas de difícil decomposição, como por exemplo, amostras de elastômeros, carvão e nanotubos de carbono.⁹³⁻⁹⁵ Em geral, o método envolve a reação química de combustão, onde é utilizado oxigênio gasoso como comburente, em frascos de quartzo de elevada pureza. Geralmente as amostras sólidas são preparadas em forma de uma pastilha com auxílio de uma prensa hidráulica, e as amostras líquidas acondicionadas em invólucros de polietileno (PE) para assegurar a completa combustão da amostra. A Figura 4 ilustra o procedimento geral de decomposição por MIC.¹⁴

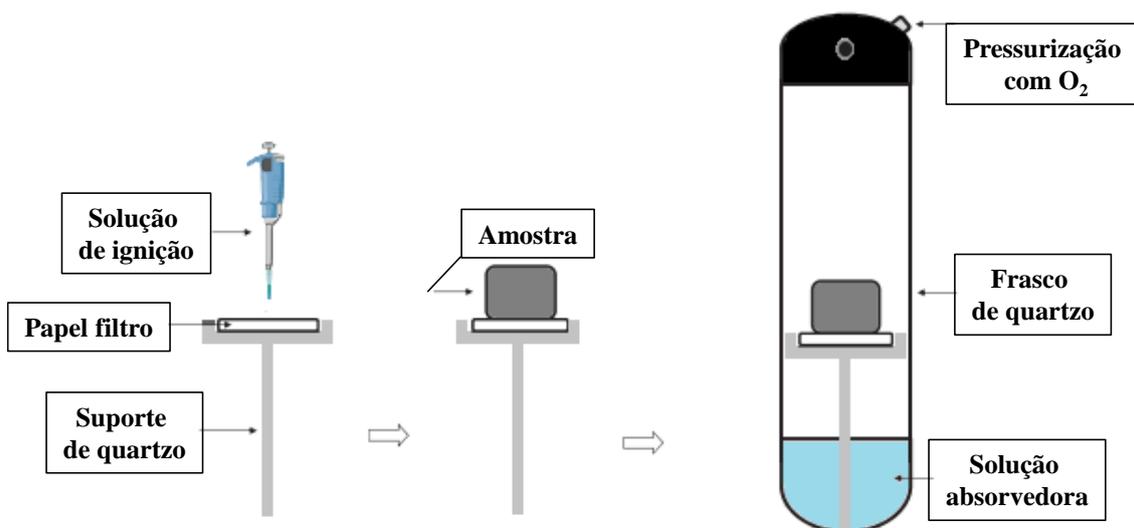


Figura 4. Ilustração do procedimento geral utilizado para decomposição de amostras por MIC. Adaptado de Flores e colaboradores.⁹⁶

A utilização da MIC tem recebido destaque nos últimos anos pois ela apresenta como uma das principais vantagens a possibilidade de decompor completamente amostras de elevada complexidade, além da possibilidade de ser utilizada como técnica de preparo de amostras para subsequente determinação de metais, metalóides e até mesmo halogênios. Diversos autores demonstram que é possível determinar halogênios (F, Cl, Br e I) após a utilização desta técnica.

Algumas adaptações foram necessárias para a utilização de amostras líquidas e/ou viscosas e líquidos inflamáveis. Em dois estudos apresentados por Pereira e colaboradores,^{97,98} foi avaliado o uso de invólucros para decomposição de amostras de petróleo leve, pesado e extrapesado, com o intuito de melhor acondicionar as amostras e proporcionar uma decomposição homogênea. Para tanto, foram avaliadas cápsulas de policarbonato, bolsas de polietileno e filmes de Parafilm M[®]. Para a determinação de metais e metalóides (Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, e Zn) por ICP-MS foi observada elevada contaminação para estes analitos ao utilizarem filmes de Parafilm M[®], de 40 a 1800 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para a determinação de Cl e S por ICP-OES foi observado que as cápsulas de policarbonato apresentam elevada contaminação para Cl, aproximadamente 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, embora para o estudo anterior relacionado aos metais e metalóides foram observadas baixas contaminações para os analitos avaliados. A principal limitação observada para o uso de cápsulas de policarbonato está relacionada com a capacidade de massa de amostra, onde é possível

acondicionar no seu interior cerca de 250 mg de amostra. Tanto para metais e metalóides, quanto para Cl e S, a utilização de invólucros de polietileno se torna extremamente viável para decomposição de amostras devido ao baixo nível de contaminação que esta apresenta, podendo envolver massas superiores a 500 mg.

Recentemente, a MIC foi utilizada para decomposição de amostras líquidas voláteis onde foi feita a decomposição de amostras de óleo diesel e material de referência certificado (CRM) de óleo lubrificante com auxílio de lã de vidro e lã de quartzo como retardantes de chama com o intuito de reduzir a cinética de reação do combustível.^{99,100}

Em trabalho desenvolvido por Cruz e colaboradores⁹⁹ foi feita a avaliação da utilização da MIC para decomposição de óleo diesel com auxílio de lã de vidro como retardante de chama para subsequente determinação de S por ICP-OES. Para os ensaios iniciais os estudos foram conduzidos sem o uso de retardantes de chama, utilizando apenas invólucros de PE. Os autores relatam que o aumento da massa de amostra ocasiona um aumento descontrolado na pressão do sistema, sendo observado que para 250 mg de amostra a pressão chegou a 45 bar, um aumento de 25 bar em relação à pressão inicialmente aplicada no procedimento (20 bar), além de projeção da amostra, foi observada a formação de resíduos relacionados à decomposição incompleta das amostras e decomposições muitas vezes não reprodutíveis. Desta forma foi avaliado o uso de lã de vidro e a necessidade de tempo prévio de absorção do combustível pela lã de vidro. Foi relatado que ao utilizarem 100 mg de lã de vidro e, no mínimo, 2 horas de absorção do óleo diesel na lã de vidro as decomposições foram sempre reprodutíveis e houve redução na projeção da amostra, sendo possível decompor até 400 mg de amostra sem a formação de resíduos. Ácido nítrico foi avaliado como solução absorvedora em diferentes concentrações (2; 4; 7 e 14,4 mol L⁻¹) e após teste estatístico com nível de confiança de 95% (ANOVA) não foram observadas diferenças estatísticas significativas, desta forma HNO₃ 2 mol L⁻¹ foi selecionado como solução absorvedora adequada para absorção de S e subsequente determinação por ICP-OES, reduzindo o consumo de reagentes e a geração de resíduos. Recuperações quantitativas foram observadas para o analito, além de baixos valores de carbono residual (RCC).

Outro trabalho envolvendo a MIC para amostras de óleo diesel comercial e CRM, desenvolvido pelo mesmo grupo de pesquisa anteriormente citado, foi proposto por Dalla Nora e colaboradores.¹⁰⁰ Nesse trabalho foi utilizada lã de quartzo como retardante de chama para decomposição de óleo diesel e posterior determinação de Cd,

Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e V por ICP-MS. Da mesma forma que Cruz e colaboradores, foi possível decompor até 400 mg de óleo diesel com auxílio de 100 mg de lã de quartzo e tempo de absorção do óleo diesel pelo material, acima de 2 horas de absorção. Para a determinação de metais, os autores relatam que não foi possível utilizar a lã de vidro, pois baixas concordâncias com os valores certificados foram observadas, cerca de 15%, devido à transformação física (fusão) ocorrida na combustão da lã de vidro, onde possivelmente ocorre a retenção das espécies metálicas no interior da lã, blindando a migração dos mesmos para a solução absorvedora. Ácido nítrico foi avaliado como solução absorvedora em diferentes concentrações (2; 4; 7 e 14,4 mol L⁻¹) e após teste estatístico com nível de confiança de 95% (ANOVA) não foram observadas diferenças estatísticas significativas, desta forma HNO₃ 4 mol L⁻¹ foi selecionado como solução absorvedora adequada para absorção de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e V para subsequente determinação por ICP-OES. Recuperações quantitativas foram observadas para todos os analitos e RCC < 1%.

A utilização da MIC como técnica de preparo de amostras para decomposição de combustíveis ainda é um desafio complexo e que necessita de estudos mais aprofundados, visto que são escassos os trabalhos na literatura que buscam o entendimento do mecanismo de ação dos retardantes no procedimento de combustão, bem como sua aplicação em outros combustíveis, como o biodiesel. A utilização da MIC para decomposição de biodiesel ainda não foi avaliada e não foram encontrados na literatura estudos relacionados com a quantificação de íons fluoreto em biodiesel, o que torna o estudo ainda mais complexo.

Por outro lado, a MIC vem sendo amplamente empregada e explorada como técnica de decomposição de diversas amostras de alimentos, porém a sua utilização para posterior determinação de íons fluoreto em cereais não foi avaliada até o presente momento.

Em trabalho recentemente publicado na literatura, Mesko e colaboradores¹⁰¹ desenvolveram um estudo com o intuito de decompor amostras de farinhas comestíveis com alto teor de carboidrato, proteínas e fibras alimentares e baixos teores de lipídeos por MIC e subsequente determinação de Cl e S por cromatografia de íons (IC). As amostras foram comprimidas em forma de pastilhas com auxílio de uma prensa hidráulica e os autores relatam que foi possível decompor até 1000 mg de amostra utilizando a MIC. Água, NH₄OH e (NH₄)₂CO₃ (10; 25 e 50 mmol L⁻¹) foram avaliados como solução absorvedora e após teste estatístico com nível de confiança de 95%

(ANOVA) não foram observadas diferenças estatísticas significativas, sendo feita a escolha de água como solução adequada, pois desta forma minimiza o consumo de reagentes. Um fator de diluição de 30 vezes foi aplicado devido à elevada concentração dos analitos em solução. Após avaliação da exatidão com uso de CRM NIST 1568a (rice flour), recuperações quantitativas foram alcançadas utilizando água como solução absorvedora.

Em outro trabalho publicado pelo mesmo grupo de pesquisa, Rondan e colaboradores¹⁰² desenvolveram um método de decomposição para amostras de arroz por MIC e subsequente determinação de Br e I por ICP-MS. As amostras foram envolvidas em um fino filme de polietileno e submetidas ao procedimento de combustão. Foi possível decompor até 1200 mg de amostra e para massas superiores os autores relatam que foram observados resíduos em solução. Água e NH₄OH em diferentes concentrações (25; 50 e 75 mmol L⁻¹) foram empregados como solução absorvedora, e após teste estatístico (ANOVA) com 95% de confiança não foram observadas diferenças estatísticas significativas para Br, entretanto, para I houve diferença estatística significativa utilizando H₂O e NH₄OH 25 mmol L⁻¹ quando comparada às outras soluções. Foram observadas baixas recuperações para H₂O e NH₄OH 25 mmol L⁻¹, 67 e 72%, respectivamente. Os autores associam as baixas recuperações com o pH final da solução decomposta, onde foram observados pH 2 para água e pH 6 para NH₄OH 25 mmol L⁻¹. Desta forma, NH₄OH 50 mmol L⁻¹ foi escolhido como solução absorvedora, sendo esta solução adequada para posterior determinação de Br e I por ICP-MS.

2.5. Técnicas de determinação de fluoreto

A determinação dos íons fluoreto é normalmente efetuada por cromatografia de íons (IC) acoplada à detecção de condutividade, eletrodo íon-seletivo (ISE) e espectrometria de fluorescência molecular. Embora a técnica multielementar mais utilizada para a determinação quantitativa de elementos químicos seja a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), seu uso para a determinação de fluoreto é inviável quando se emprega o sistema tradicional com uso de Ar como gás do plasma (15,8 eV) devido ao alto potencial de ionização que os átomos de flúor apresentam (17,4 eV).¹⁰³ A seguir serão abordadas as duas técnicas analíticas mais frequentemente utilizadas para a determinação de íons fluoreto, ISE e IC.

2.5.1. Eletrodo íon-seletivo (ISE)

Embora não seja uma das técnicas de determinação mais modernas, a utilização de eletrodo íon-seletivo para determinação de íons fluoreto em solução aquosa ainda tem recebido destaque, devido à facilidade de operação e a alta seletividade ao flúor em relação a outros ânions comuns. Quando comparado a outras técnicas, como a IC, esta técnica apresenta relativo baixo custo de aquisição e operação.

O uso da técnica potenciométrica direta é conduzido a partir do uso de um eletrodo, que basicamente é similar ao convencional eletrodo de vidro para medidas de pH, com exceção da membrana que é construída por um monocristal de fluoreto de elementos terras raras, LaF_3 , NdF_3 , ou PrF_3 dopado com um íon divalente, Eu^{2+} , para que haja um aumento adicional na condutividade. Utilizando a ISE a resposta à atividade do íon fluoreto pode chegar a mais de cinco ordens de magnitude, sendo basicamente utilizada para medida direta da atividade do íon flúor.¹⁰⁴

Um potencial elétrico é estabelecido através do eletrodo, sendo este, proporcional à atividade de íons fluoreto em solução, possibilitando assim a comparação do sinal elétrico de um eletrodo de referência acoplado e o sinal elétrico proveniente da amostra a ser analisada, podendo apresentar faixa de calibração linear a partir de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Como desvantagem da utilização da ISE pode ser destacado o limite de detecção (LD) da técnica, geralmente em partes por milhão (ppm), o que dificulta a determinação de íons fluoreto em baixos níveis ($< 0,1 \text{ mg L}^{-1}$).¹⁰⁴⁻¹⁰⁶

A técnica de determinação utilizando ISE apresenta como principal interferência o íon hidróxido, devido às similaridades de carga e raio iônico com o íon fluoreto. Em soluções alcalinas (pH maior que 7) as hidroxilas interferem no funcionamento da medição de fluoreto sempre que o nível de hidroxilas for maior do que um décimo do nível de fluoreto em solução. O eletrodo é calibrado com soluções conhecidas de fluoreto de sódio ou de potássio. Em soluções ácidas (pH menor que 5), íons flúor são complexados por prótons (H^+), porém, em pH ajustado acima de cinco, esse complexo não influencia no resultado da quantificação.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ Em geral, o pH é ajustado 5,5 com auxílio de uma solução tampão, sendo recomendado o ajuste em pH entre 5 e 7. Acetato de sódio é utilizado largamente como tampão de pH nas aplicações para determinação de fluoreto por ISE.¹⁰⁶

Em trabalho apresentado por Thomas e Gluskoter⁵² foi feita a decomposição de amostras de carvão em bomba de combustão e fusão alcalina para subsequente determinação de íons fluoreto por ISE. Para tanto os autores prosseguiram da avaliação

do pH da solução. Foi utilizado como solução absorvedora na bomba de combustão 5 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ e após o procedimento de combustão foi observado que o pH final da solução estava em torno de 7. Para o procedimento de fusão foi utilizado 5 g de Na₂CO₃ anidro e o pH observado após o procedimento de fusão foi em torno de 12. A diminuição do pH para o estudo foi efetuada com auxílio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e para ajuste da força iônica foi utilizado citrato de sódio. Os autores relataram que foi necessário o ajuste do pH com uma solução tampão (próximo a 6,2), pois em pH 7 houve interferência dos íons hidroxila ocasionando em uma majoração dos resultados, em até 20%, enquanto que em pH menor que 5 os resultados obtidos foram reduzidos significativamente. Nesse caso, para algumas amostras não foi obtido nenhum sinal, devido a formação do complexo HF₂⁻, fazendo com que os íons fluoreto não estejam disponíveis em solução para a medição por ISE.

Íons fluoreto podem se complexar com diversos cátions polivalentes, principalmente Al³⁺ e Fe³⁺, e pode causar problemas na medição, pois o eletrodo apenas mede íons fluoreto livres. Desta forma, a utilização de agente complexante apropriado é fundamental para solucionar estes problemas.^{106,107}

Diferentes tipos de agentes complexantes são utilizados para mascarar os interferentes na ISE, como o ácido ciclohexilenodinitrilotetracético (CDTA), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), citrato de sódio e TAFIT, tampão de ajuste da força iônica total, ou comumente conhecido como TISAB, do inglês “*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*”.¹⁰⁷

A força iônica também influencia na atividade dos íons fluoreto, sendo necessário que a força iônica de todas as amostras e padrões sejam ajustadas, onde em geral é utilizado NaCl para este ajuste.^{87,105,106} TAFIT é largamente utilizado para resolver estes inconvenientes nas medidas por ISE, servindo como ajuste de pH, ajuste da força iônica total e com o uso de agente complexante é possível complexar os cátions interferentes, possibilitando medições livres de interferentes.

Embora diversos trabalhos na literatura recomendem a utilização da razão 1:1 v/v (TAFIT/amostra), é possível a utilização de menores quantidades deste reagente. Em trabalho apresentado por Rocha e colaboradores⁸³ foi feita a avaliação do uso de TAFIT em diferentes concentrações para a posterior determinação de íons fluoreto em alimentos por ISE (10, 20 e 50% v/v). Os autores relatam que para a utilização de apenas 10% de TAFIT a resposta do eletrodo não é linear, impossibilitando a quantificação em baixas concentrações. Para a utilização de 20 e 50% de TAFIT os

resultados obtidos não apresentaram diferença estatística significativa, demonstrando que a utilização de no mínimo 20% de TAFIT (v/v) se faz necessário para o mascaramento dos interferentes oriundos da matriz das amostras de alimentos.

2.5.2. Cromatografia de íons (IC)

O método de separação e quantificação de íons utilizando a cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC), é denominado cromatografia de íons (IC). A IC foi desenvolvida para a separação, identificação e quantificação de íons inorgânicos e ácidos orgânicos. Em geral, a detecção dos analitos é executada a partir do monitoramento da condutividade do eluato, e em alguns casos os analitos podem ser detectados por UV. Embora a detecção por condutividade seja um tipo de detecção não-seletiva, este tipo de detecção é altamente empregado podendo apresentar respostas às pequenas mudanças na condutividade total do eluente, possibilitando a detecção de diversas espécies iônicas.¹⁰⁸

De acordo com o mecanismo de separação dos íons a IC pode ser basicamente de quatro tipos: *i*) troca iônica; *ii*) exclusão de íons; *iii*) quelação iônica e; *iv*) cromatografia de íons zwitterion. O mecanismo mais utilizado para a separação de íons é o de troca iônica, onde são utilizadas colunas com grupamento funcional carregado, como por exemplo, NH_3^+ e COO^- , combinados a uma matriz polimérica, como a sílica, para utilização como fase estacionária, onde estes materiais utilizados apresentam elevada estabilidade em uma estreita faixa de pH, geralmente, de 2 a 8. Os componentes das amostras podem se dividir em duas fases distintas, a fase móvel e a fase estacionária, onde as fases móveis diluídas apresentam baixa condutividade, o que facilita a detecção dos íons.¹⁰⁹

A cromatografia de íons tem recebido grande importância quando aliada ao uso de uma técnica de preparo de amostras eficiente. A utilização desta técnica analítica requer que os analitos estejam em solução aquosa para serem posteriormente separados na coluna cromatográfica e detectados. O emprego de técnicas de preparo de amostras em que altas quantidades de reagentes são adotadas pode provocar a contaminação da coluna cromatográfica, além de uma maior sobrecarga no sistema de supressão química resultando em piores limites de detecção.¹¹⁰

O cromatógrafo de íons pode ser acoplado ao espectrômetro de massa sendo utilizado para quantificação de diversos íons. Em trabalho apresentado por Mesko e colaboradores¹¹¹ foi proposta a decomposição de amostras de ovo em pó por MIC para

subsequente determinação de Br, Cl, F, I, e S por cromatografia de íons acoplada à espectrometria de massas (IC-CD-MS). Foi feita a avaliação da solução absorvedora adequada para a retenção dos analitos, onde foi utilizado NH_4OH em diferentes concentrações (25; 50; 100 e 150 mmol L^{-1}). Foram observadas recuperações quantitativas para todos os analitos avaliados utilizando as soluções de 100 e 150 mmol L^{-1} de NH_4OH . Baixas recuperações foram observadas para F utilizando as soluções de 25 e 50 mmol L^{-1} , 76 e 58%, respectivamente. Ainda, o pH da solução após a decomposição foi avaliado e foi observado que para as soluções de 25 e 50 mmol L^{-1} o pH estava em torno de 2,5, enquanto que para as soluções de 100 e 150 mmol L^{-1} o pH medido estava em torno de 7,5, demonstrando que para a utilização desta técnica é necessária a utilização de soluções mais alcalinas, ou com pH maior que 7, evitando desta forma a perda do analito por volatilização no processo de nebulização da amostra. Foi escolhida a solução de NH_4OH 100 mmol L^{-1} como a mais adequada para determinação destes analitos. Após avaliação da exatidão com o uso de material de referência certificado (oyster tissue) e ensaio de recuperação dos analitos, foram obtidas recuperações quantitativas para todos os analitos. Os limites de detecção obtidos para F, Cl, Br, I e S utilizando o método proposto foram de 4,9; 16,1; 1,5; 0,12 e 3,9 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Em comparação, foi feito o procedimento recomendado pela AOAC 971.27 para a determinação de Cl em ovos por titulação potenciométrica, onde foi obtido para Cl o LD de 80 $\mu\text{g g}^{-1}$, cerca de 5 ordens de grandeza maior que o obtido após a decomposição por MIC, o que possibilitou a quantificação de todas as amostras avaliadas.

Algumas limitações são observadas para o uso da IC, como por exemplo, a sobreposição dos picos cromatográficos, que quando está relacionado ao efeito da matriz das amostras ou elevada concentração dos analitos pode ser facilmente solucionado com a diluição das amostras. Embora a diluição das amostras seja comumente efetuada nas análises por IC, essa etapa poderá inviabilizar a determinação de analitos em concentrações em nível traço. Além disso, a utilização de ácidos concentrados tem sido outro desafio encontrado para a determinação por IC, sendo necessária também a diluição da amostra, visto que para o uso da IC é necessária uma etapa prévia de preparo da amostra para que os analitos estejam na sua forma iônica em solução e, geralmente, para este procedimento são utilizados ácidos concentrados.^{108,109,112}

Entretanto, se a sobreposição dos picos cromatográficos estiver relacionada com o efeito de coeluição de outros ânions a diluição da solução, em geral, não soluciona este problema, sendo necessária a tomada de algumas estratégias. Em trabalho apresentado por Kontozova-Deutsch e colaboradores¹¹³ os autores destacam que a proximidade dos tempos de eluição dos íons acetato e formiato podem causar a sobreposição do pico cromatográfico de fluoreto e este problema de coeluição é possível de ser solucionado com a diminuição da vazão da fase móvel, onde foi observada uma melhor separação dos picos cromatográficos.

Contudo, esta técnica tem sido amplamente empregada atualmente por apresentar inúmeras vantagens, como limites de detecção na ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb), possibilitando a quantificação de íons em baixos níveis de concentração. Outra vantagem associada ao uso da IC está relacionada com a possibilidade de determinação de diversos íons simultaneamente, inclusive os halogênios (F, Cl, Br e I) o que a torna uma técnica altamente utilizada para análise de rotina.

3. Objetivo

O objetivo geral do presente trabalho foi o desenvolvimento de metodologia analítica para a decomposição de amostras de biodiesel e cereais por MIC e subsequente determinação de íons fluoreto.

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- 1) Otimização da técnica de decomposição em sistema fechado utilizando a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) aplicada ao biodiesel e cereais (arroz, amaranto, chia, linhaça, quinoa, soja e trigo);
- 2) Avaliação do uso de invólucro de polietileno para decomposição das amostras de biodiesel e cereais por MIC;
- 3) Avaliação da utilização de grafite, lã de vidro e lã de quartzo como retardantes de chama para a decomposição de biodiesel por MIC;
- 4) Avaliação da interferência de carbono orgânico na etapa de quantificação de íons fluoreto por ISE;
- 5) Quantificação de íons fluoreto por ISE e IC;
- 6) Avaliação dos parâmetros de mérito do método proposto: LD, LQ, linearidade, precisão e exatidão.

4. Materiais e métodos

4.1. Instrumentação

Um forno de micro-ondas para laboratório Multiwave PRO[®] (Microwave Sample Preparation System, Anton Paar) com sistema de processamento integrado pelo software 3.10.10587.34 foi utilizado para a decomposição das amostras por MIC e MW-AD. O equipamento opera com um rotor 8NXQ80, equipado com 8 frascos de quartzo de elevada pureza, com capacidade individual de 80 mL. As condições máximas de temperatura, pressão e potência do equipamento, na configuração utilizada foram de 280 °C, 80 bar e 1500 W, respectivamente. Cabe destacar que o sistema possui internamente sensores que monitoraram a temperatura e a pressão, sendo assim permitido o monitoramento destes parâmetros em tempo real. Para o método de combustão utilizando a MIC, foram utilizados suportes comerciais de quartzo e um sistema de pressurização dos frascos, fornecidos pelo mesmo fabricante do forno micro-ondas. O sistema comercial *special gas loading device* (Anton Paar, part number 17224) inclui tubulação para conexão ao cilindro de oxigênio e válvulas pneumáticas acopladas às tampas de PTFE (sistema plug-and-play). A Figura 5 mostra o forno de micro-ondas e o rotor com os frascos empregados no presente trabalho.



Figura 5. Forno de micro-ondas e rotor com os frascos utilizados nos procedimentos de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.

Para a determinação do carbono orgânico total foi utilizado o analisador elementar SC632 (LECO) e o analisador elementar PE 2400 Series II CHNS/O para as amostras de biodiesel e cereais, respectivamente. O carbono residual em solução foi determinado utilizando o analisador Multi N/C 2100S (AnalytikJena) com detecção por infravermelho (Focus Radiation NDIR Detector®), equipado com autoamostrador AS60. As condições de operação para as determinações do carbono residual foram feitas utilizando 850 °C de temperatura do forno, 3 minutos de purga com O₂ para remoção do carbono inorgânico dissolvido, volume de injeção de 500 µL e tempo de integração máximo de 10 minutos.

O teor de lipídeos nos cereais foi determinado utilizando o sistema de extração Soxhlet Soxtec™ 2055 (Foss Tecator) equipado com 6 cartuchos com éter etílico (Dinâmica). Para a determinação do teor de cinzas e silicatos insolúveis foi utilizado forno mufla Q318 (QUIMIS) e cadinhos de porcelana. O teor de umidade foi determinado através de secagem em estufa (Ethik Technology).

A análise térmica dos materiais utilizados como retardantes de chama (grafite, lã de vidro e lã de quartzo) foi feita utilizando TGA SDT Q600 (TA instruments), com atmosfera inerte de nitrogênio em uma vazão de 100 mL min⁻¹ e suporte de amostra de alumina.

A determinação de fluoreto foi feita utilizando o potenciômetro modelo 781 pH/Ion Meter (Metrohm) equipado com eletrodo íon seletivo para determinação de fluoreto (Metrohm), eletrodo de referência Ag/AgCl (Metrohm) e sensor de temperatura Pt1000. O pH foi determinado utilizando o mesmo potenciômetro, porém, equipado com eletrodo íon seletivo para determinação íons H⁺ (Metrohm).

Como forma de comparar os resultados obtidos para a determinação de fluoreto por eletrodo íon-seletivo após decomposição das amostras por MIC, foram feitas determinações por cromatografia de íons. Foi utilizado cromatógrafo de íons modelo 881 compact IC (Metrohm), composto por detector de condutividade, coluna de troca iônica modelo Metrosep A Supp 5 250 x 4 mm e diâmetro de partícula de 5 µm (Metrohm) e faixa de pH ideal para utilização da coluna de 3 a 12.

Foram também utilizadas balança analítica digital com resolução de 0,00001 g e capacidade máxima de 120 g modelo XS105 (Mettler Toledo), banho de ultrassom com frequência de 40 kHz e capacidade para 2,8 L modelo USC-1400 (Unique), agitador magnético com aquecimento e placa de aquecimento em cerâmica modelo C-MAG HS 7 (IKA) e capela de fluxo laminar unidirecional, modelo FUV-12 (VECO).

4.2. Materiais e reagentes

Para o preparo das amostras, padrões e soluções foi utilizada água purificada em sistema Milli-Q modelo Elix[®] Advantage Water Purification System (Merck Millipore) com resistividade final de 18,2 MΩ cm a 25 °C. Cabe ressaltar, que para o desenvolvimento do presente trabalho todos os reagentes utilizados foram grau PA ou classificação superior. Ácido nítrico 65% (Merck) e ácido clorídrico 37% (Merck) foram utilizados após purificação por destilação abaixo do ponto de ebulição em sistema *sub-boiling* Distillacid BSB-939-IR (Berghof).

Para o uso da MIC, a solução de nitrato de amônio, utilizada como agente iniciador da reação de combustão, foi preparada a partir da dissolução do sal NH₄NO₃ (Merck) em água purificada, com uma concentração final de 6 mol L⁻¹. Discos de papel filtro foram confeccionados no laboratório utilizando papel filtro (Black Ribbon Ashless, Schleicher and Schuell GmbH), os quais foram recortados (diâmetro: 1,5 cm de diâmetro, pesando aproximadamente 12 mg) e posteriormente descontaminados com HNO₃ 10% (v/v). As amostras foram envolvidas com filme de polietileno (PE) (dimensões: 8 x 8 cm, pesando aproximadamente 45 mg). Grafite (Synth), lã de quartzo e lã de vidro (ambas da ActIon) foram avaliados como retardantes de chama. Oxigênio de alta pureza, 99,99% (Air liquide) foi utilizado na etapa de pressurização dos frascos no sistema de combustão.

A solução de referência estoque de fluoreto foi preparada através da dissolução do sal NaF (Merck) em água purificada. A curva analítica para determinação de F⁻ por ISE foi preparada através da diluição adequada da solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de fluoreto em água purificada. Para a medição de fluoreto as amostras e as soluções padrões foram diluídas (1:1) em tampão de ajuste da força iônica total (TAFIT). A solução TAFIT foi preparada dissolvendo-se 58,4 g de NaCl (Synth) e 4,5 g de EDTA (Alpha Química) em 57,5 mL de ácido acético glacial (Synth) e 500 mL de água purificada. Após a completa dissolução, o pH foi ajustado a 5,5 com pastilhas de hidróxido de sódio (Merck), com posterior aferição a 1000 mL com água purificada, conforme recomendado pelo fabricante do eletrodo (Metrohm).

Para avaliação das soluções absorvedoras, foram preparadas soluções de (NH₄)₂CO₃ (Merck) e NH₄OH (Synth), ambas na concentração de 100 mmol L⁻¹, após a sua completa dissolução e diluição, respectivamente, em água purificada.

Biftalato de potássio (Synth) foi utilizado para o preparo das soluções de calibração utilizadas no analisador de carbono. Para isso, o sal foi dissolvido em água para preparar soluções na faixa de 0,5 a 20,0 mg L⁻¹ de C.

Todos os materiais utilizados neste estudo, incluindo os papéis filtro, as lâs de vidro e quartzo e a grafite, foram previamente descontaminados por 24 horas sob imersão em HNO₃ 10% (v/v) e levados a um banho de ultrassom por 1 hora. Posteriormente os materiais utilizados foram lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar.

4.3. Amostras

As amostras de biodiesel utilizadas neste trabalho foram gentilmente cedidas pelas empresas Biofuga e Bianchini. A produção de cada amostra teve variação em relação ao tipo de matéria-prima utilizada, óleo vegetal e/ou gordura animal. Cabe salientar que as amostras comerciais utilizadas neste trabalho estão de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Para que não ocorresse correlação dos resultados com a identificação comercial das amostras, os lotes utilizados receberam denominação aleatória visando à garantia do sigilo. Para tanto, as amostras de biodiesel foram identificadas como BS40, BS50, BS60 e BS100, onde a letra B é referente ao biodiesel e S, seguido do número, ao percentual de óleo de soja presente nas amostras, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Amostras de biodiesel utilizadas no presente trabalho.

Amostra	Fonte de origem e composição
BS40	40% óleo de soja, 20% sebo bovino e 40% gordura suína
BS50	50% óleo de soja, 20% sebo bovino e 30% gordura suína
BS60	60% óleo de soja, 20% sebo bovino e 20% gordura suína
BS100	100% óleo de soja

Paralelamente, as amostras de cereais foram selecionadas devido aos elevados valores nutricionais que estes apresentam e com base no consumo crescente. Os cereais de amaranto, arroz, chia, farinha de trigo, linhaça, quinoa e soja foram adquiridos no

comércio local. Posteriormente, os cereais foram secos em estufa a 60 °C por 8 horas e cominuídos com auxílio de moinho analítico (Ika), e após, foi feita a seleção do tamanho de partícula (< 80 µm). Todas as amostras de cereais foram armazenadas em frascos de polipropileno em dessecador até análise.

Para a avaliação da exatidão dos métodos propostos, foi utilizado o material de referência certificado NIST 1635 *Trace Elements in Coal (Subbituminous)*. Devido à indisponibilidade de um material de referência certificado para biodiesel e cereal, os ensaios de adição do analito foram feitos também como uma forma de avaliar a exatidão na presença da matriz. Cabe salientar que o teor de cinzas do CRM apresentado no certificado é de 4,6% em massa.

4.3.1. Caracterização das amostras

As amostras de biodiesel foram caracterizadas pelo teor de carbono orgânico total. Já as amostras de cereais foram caracterizadas pela determinação dos teores de lipídeos, cinzas, silicatos insolúveis, umidade e carbono orgânico total.

Para a determinação do teor de lipídeos, cinzas, silicatos insolúveis e umidade foram utilizados os métodos recomendados pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL).¹¹⁴ O teor de lipídeos foi avaliado por extração direta em Soxhlet com uso de éter etílico, baseado na perda de massa da amostra a partir do método gravimétrico IAL 032/IV. Cerca de 5 g de amostra foram acondicionadas em cartucho Soxhlet e posteriormente o cartucho foi transferido para o aparelho extrator. Foram então adicionados 100 mL de éter etílico a um balão de fundo chato. A extração foi iniciada após imersão do cartucho no solvente a 135 °C por 8 horas. Após, o cartucho foi removido da imersão e o suporte foi levantado e o solvente retido no cartucho foi removido. Em seguida, o balão foi colocado em estufa a 105 °C por 60 min e colocado em dessecador para posterior pesagem para expressão do resultado final em % (m/m).

O teor de cinzas foi feito por incineração em forno mufla utilizando o método IAL 018/IV. Previamente à etapa de pesagem, cadinhos de porcelana foram aquecidos em forno mufla a 550 °C para remoção de resíduos interferentes, como gordura e umidade e após, resfriados até temperatura ambiente em dessecador. Aproximadamente 5 g de amostra foram pesadas em cadinho. Após, foi feita a incineração até a temperatura de 550 °C, conforme programa descrito na Tabela 3, até eliminação completa da matéria orgânica. O teor de cinzas foi calculado após etapa de pesagem,

levando em consideração a relação entre a massa final e a massa inicial. O resultado final foi expresso em percentual (m/m).

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado no forno mufla para incineração das amostras de cereais segundo método IAL 018/IV.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, min	Permanência, min
1	100	30	40
2	250	30	40
3	350	20	20
4	450	20	40
5	550	20	360

Para a determinação do teor de silicatos insolúveis foi utilizado o método IAL 024/IV, onde foi feita a dissolução das cinzas obtidas pelo método IAL 018/IV em solução de HCl 10% (v/v) e após, foi efetuada a filtração com auxílio de papel filtro com baixo teor de cinzas. O papel filtro foi transferido para a cápsula de porcelana e novamente levado ao forno mufla e incinerado, utilizando o mesmo programa de aquecimento apresentado na Tabela 3. O teor de silicatos insolúveis foi calculado pela perda de massa em percentual (m/m).

O teor de umidade nas amostras foi avaliado utilizando o método IAL 012/IV, através da secagem de aproximadamente 10 g de amostra em cápsula de porcelana com auxílio de estufa a 105 °C até a obtenção de peso constante e o teor de umidade foi calculado a partir da perda de massa em percentual (m/m).

4.4. Preparo das amostras

4.4.1. Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

Para a execução do procedimento da MIC as amostras foram acondicionadas em filme de polietileno e selados com auxílio de uma resistência térmica. Após, a amostra foi posicionada na base do suporte de quartzo, contendo o papel filtro umedecido com 50 µL da solução de NH_4NO_3 6 mol L⁻¹. Os frascos de quartzo foram previamente preenchidos com 6 mL de solução absorvedora, que representa o volume mínimo recomendado pelo fabricante para a utilização deste conjunto de frascos. Posteriormente os frascos foram pressurizados com 20 bar de oxigênio por cerca de 30 segundos

utilizando-se os acessórios para MIC e o rotor foi posicionado na cavidade interna do forno e submetido ao programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado na técnica de MIC.

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)	Exaustão
1	900	5	Fan1
2	0	20	Fan2

A potência utilizada para os experimentos foi baseada nas recomendações do fabricante do equipamento para a operação com quatro frascos neste tipo de rotor (8NXQ80), embora o mesmo possa ser utilizado com 8 frascos, o que alteraria a potência irradiada de 900 W para 1400 W. Cabe ressaltar que nesta versão do software, para a utilização da MIC, o equipamento monitora a taxa de aumento de pressão a partir dos segundos iniciais, porém a taxa de aumento de pressão de $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ não é considerada nos 30 s iniciais de combustão, pois desta forma haveriam cortes na potência do equipamento.

A descontaminação dos frascos de quartzo foi feita conforme recomendação do fabricante, utilizando-se 6 mL de HNO_3 50% (v/v) e o seguinte programa de aquecimento: *i*) 900 W por 5 min (rampa) *ii*) 900 W por 15 min (permanência). Após fechamento das tampas e fixação dos frascos ao rotor, foi efetuada a etapa de pressurização com oxigênio por 30 s com 5 bar de oxigênio para fechamento das válvulas pneumáticas e selagem das tampas, evitando desta forma vazamentos de vapores ácidos na cavidade do rotor.

4.4.1.1. Decomposição de biodiesel por MIC

Para a decomposição do biodiesel utilizando a MIC, o combustível e o retardante de chama foram acondicionados em invólucros de PE. Para isso, o biodiesel foi adicionado, com auxílio de pipeta *Pasteur*, sobre a lã de vidro ou quartzo, sendo imediatamente absorvido. Para o uso da grafite, o biodiesel foi previamente misturado ao retardante de chama e posteriormente depositado sobre o invólucro de polietileno. O filme de polietileno foi selado, produzindo-se assim uma bolsa contendo o biodiesel e o retardante de chama.

A Figura 6 ilustra a sequência de etapas envolvidas para o preparo de biodiesel por MIC.

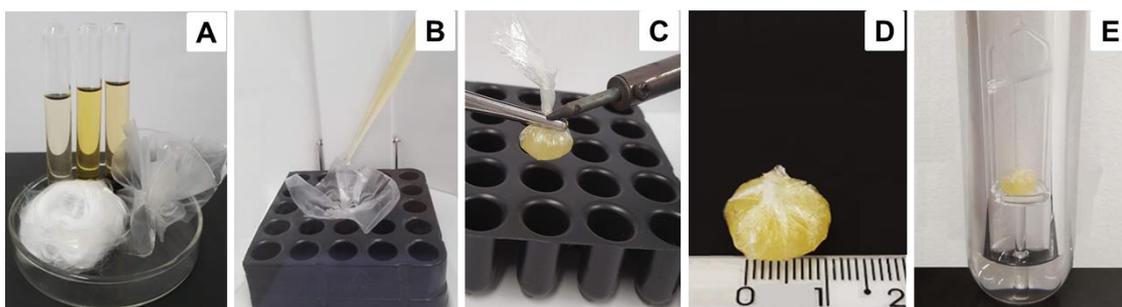


Figura 6. Etapas envolvidas no procedimento de preparo da amostra para a decomposição do biodiesel por MIC. A) Material de partida: amostras de biodiesel, lã de vidro e invólucro de polietileno (PE); B) Pesagem do biodiesel sobre a lã de vidro envolvida com filme de PE posicionado em suporte de poliestireno (PS); C) Fechamento do invólucro e remoção do excesso de PE com auxílio de pinça e resistência térmica; D) Amostra selada; E) Frasco de combustão contendo o suporte de quartzo, amostra, papel filtro e solução absorvedora.

Ao fim do procedimento de decomposição, os frascos foram despressurizados com auxílio da válvula de escape dos gases. As tampas de PTFE e os frascos de quartzo foram lavados com água purificada com o intuito de garantir uma transferência quantitativa do analito. Após, os digeridos foram transferidos quantitativamente para frascos de polipropileno e a solução aferida com água purificada até o volume final de 20 mL. As soluções então foram reservadas para posterior determinação de íons fluoreto por eletrodo íon-seletivo (ISE) e cromatografia de íons (IC)

4.4.1.2. Decomposição de cereais por MIC

As amostras de cereais (arroz, amaranto, chia, linhaça, quinoa, soja e trigo), cominuídas, secas e peneiradas, foram acondicionadas em invólucros de PE. Os cereais foram adicionados ao invólucro com o auxílio de uma espátula produzida a partir de uma pipeta *Pasteur*, e após foi selado, produzindo-se desta forma, uma pequena bolsa contendo a amostra. O procedimento de moagem consistiu da utilização de um moinho analítico, onde foi utilizado apenas 1 ciclo de moagem de 30 segundos para que não houvesse perda do material lipídico. A Figura 7 ilustra as etapas envolvidas no procedimento de MIC para decomposição das amostras de cereais desenvolvida neste trabalho.

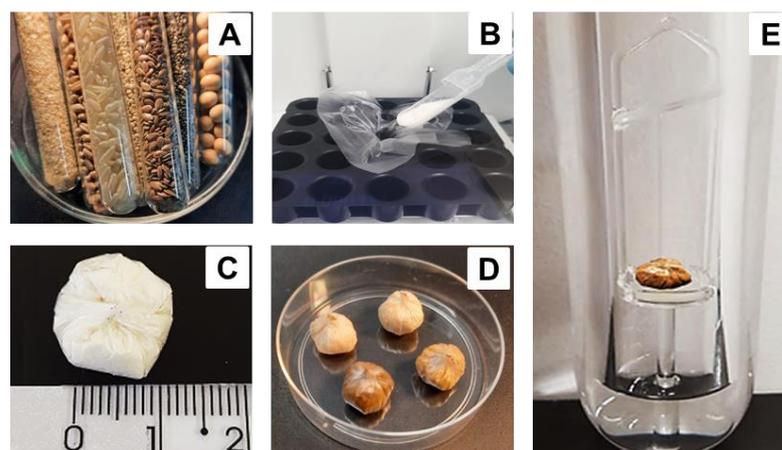


Figura 7. Etapas do procedimento de decomposição das amostras de cereais por MIC.

A) Amostras de cereais; B) Pesagem dos cereais cominuídos sobre o filme de PE; C e D) Amostras após fechamento da bolsa de PE, medindo aproximadamente 1 cm; E) Frasco de combustão contendo o suporte de quartzo, amostra, papel filtro e solução absorvedora.

4.4.2. Decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MW-AD)

Com o intuito de avaliar a possibilidade de utilização da técnica de MW-AD com ácido diluído para posterior determinação de íons fluoreto foi feita a digestão da amostra de arroz com uso de HNO_3 7 mol L^{-1} .

Foi utilizado o programa de aquecimento recomendado por Rocha e colaboradores⁸³ para digestão de amostras de alimentos e subsequente determinação de íons fluoreto, apresentado na Tabela 5, onde foi necessário ajuste manual do equipamento para que a temperatura máxima dos frascos não ultrapassasse 180 °C.

Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado na digestão de arroz por MW-AD.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo de permanência (min)	Exaustão
Aquecimento	800	15	15	Fan1
Ventilação	0	0	20	Fan2

A amostra foi pesada com auxílio de papel filtro e posteriormente adicionada ao tubo de quartzo. Após, foi feita a adição de 6 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} e com o intuito de avaliar a recuperação de íons fluoreto foi feita a adição padrão em dois níveis: 0,25 e 0,80 mg L^{-1} de fluoreto. Após o fechamento dos frascos e posicionamento do rotor na cavidade do equipamento foi dado início ao programa de aquecimento. Ao término do programa de aquecimento, a solução foi transferida para frasco de polipropileno e foi feita a neutralização da solução decomposta. Foi utilizada solução de NaOH 8 mol L^{-1} até que a solução atingisse pH 2 e o ajuste final até pH 7 foi prosseguido utilizando solução de NaOH 1,8 mol L^{-1} e após, foi feita a aferição em 20 mL.

4.4.3. Métodos de extração

Para a extração de fluoreto no biodiesel seguiu-se o procedimento descrito por Silveira e colaboradores,¹¹⁵ onde foram utilizados aproximadamente 10 g de biodiesel e foi feita a adição de 100 mg L^{-1} de F^- na amostra de biodiesel a partir de uma solução de referência contendo 1000 mg L^{-1} de F^- , o qual foi preparada após dissolução do sal NaF em etanol 80% (v/v) devido à maior miscibilidade com o biodiesel e para melhor dissolução da solução padrão de fluoreto. Água ultrapura foi adicionada à amostra como solvente extrator, no volume de 20 mL. A mistura foi então agitada por 20 min com o uso de um agitador magnético em temperatura ambiente e, posteriormente, levada a um banho termostático aquecido a 85 °C por 30 minutos. Após, uma etapa de sonicação em banho de ultrassom foi aplicada por 15 min. A solução resultante foi então filtrada em papel filtro quantitativo e transferida para frasco de polipropileno e aferido a 25 mL com água ultrapura. A solução foi filtrada com filtro de 0,45 μm e a medida foi efetuada por ISE.

O método de extração recomendado pela AOAC (AOAC 975.08)⁵ para posterior determinação de íons fluoreto em ração animal foi selecionado e aplicado no presente trabalho devido à falta de métodos oficiais para a determinação de fluoreto em amostras de alimentos e devido à similaridade da matriz com as amostras de cereais estudadas. Para a extração foram utilizados cerca de 3 g de amostra, os quais foram adicionados em 20 mL de HCl 1 mol L^{-1} e a mistura colocada sob agitação magnética por 20 minutos. Foram então adicionados 50 mL de solução de acetato de sódio 3 mol L^{-1} ajustado a pH 7 com ácido acético glacial e 50 mL de solução de citrato de sódio 1,32 mol L^{-1} . A solução foi então diluída com água purificada até 200 mL para posterior determinação de íons fluoreto por ISE. A curva de calibração foi preparada utilizando 10 mL de HCl 1

mol L⁻¹, 25 mL de acetato de sódio 3 mol L⁻¹ e 25 mL de citrato de sódio 1,32 mol L⁻¹ e após aferida a 100 mL.

4.5. Avaliação do teor de carbono orgânico residual

O teor de carbono orgânico residual foi avaliado nas soluções após os métodos de extração e após os métodos de preparo de amostras propostos no presente estudo. O teor de carbono residual também foi avaliado nas soluções decompostas a fim de avaliar a eficiência de decomposição dos métodos propostos. O teor de carbono orgânico residual é expresso pelo total de carbono orgânico presente na solução final em relação ao carbono orgânico total originalmente presente na amostra. Para a extração o teor de carbono foi expresso apenas como o carbono orgânico residual presente na solução final.

4.6. Avaliação da interferência de carbono orgânico na determinação de íons fluoreto por ISE

Para a avaliação das interferências causadas pela presença de carbono na determinação de íons F⁻ por ISE foi conduzido um estudo utilizando soluções com concentração de carbono orgânico dissolvido na faixa de 5 a 5000 mg L⁻¹. As soluções foram preparadas a partir da dissolução de biftalato de potássio em uma solução referência de fluoreto na concentração de 2 mg L⁻¹.

5. Resultados e discussões

5.1. Caracterização das amostras

Para a caracterização das amostras de biodiesel, foi feita a determinação do teor de carbono orgânico total, para posteriormente correlacionar com o teor de carbono orgânico residual após MIC a fim de avaliar a eficiência de decomposição do método proposto. As amostras de biodiesel avaliadas apresentaram elevado teor de carbono orgânico, variando de 77,3 a 77,8%. Para fins de caracterização das amostras de cereais utilizadas nesse estudo foi feita a determinação dos parâmetros químicos: teor de lipídeos, cinzas, silicatos insolúveis, umidade e carbono orgânico total. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Caracterização das amostras de cereais. Resultados em % (n = 3).

Amostra	Lipídeos	Cinzas	Silicatos	TOC	Umidade
Amaranto	7,14 ± 0,05	2,33 ± 0,12	<0,05	45,0 ± 0,5	2,41 ± 0,10
Arroz	2,12 ± 0,21	0,74 ± 0,12	<0,05	32,7 ± 0,7	5,25 ± 0,24
Chia	33,7 ± 0,2	4,99 ± 0,06	<0,05	51,2 ± 1,2	2,72 ± 0,31
Linhaça	39,6 ± 0,3	3,73 ± 0,03	<0,05	56,9 ± 0,6	1,00 ± 0,19
Quinoa	6,19 ± 0,10	2,39 ± 0,01	<0,05	43,9 ± 0,8	2,32 ± 0,01
Soja	20,5 ± 0,4	4,65 ± 0,04	<0,05	47,0 ± 0,6	5,34 ± 0,39
Trigo	2,11 ± 0,32	2,04 ± 0,49	<0,05	39,2 ± 0,3	2,87 ± 0,02

Conforme é possível observar na Tabela 6, o teor de lipídeos nas amostras de cereais variou de 2,11 a 39,6%. Cabe ressaltar a importância de avaliar este parâmetro, uma vez que para a MIC tradicionalmente são confeccionadas pastilhas das amostras, com auxílio de uma prensa, o que pode ocasionar a perda da fração lipídica durante a formação das pastilhas, podendo assim ocorrer um problema na representatividade da amostra, devido à perda de massa (fração lipídica).

Desta forma, foi feita avaliação da perda de massa dos cereais em estudo com auxílio de uma prensa hidráulica para formação das pastilhas. As condições operacionais utilizadas foram aquelas descritas na literatura para este tipo de matriz, nas quais, 3 toneladas são aplicadas por aproximadamente 1 minuto.¹¹⁶ Foi observado que

no processo de prensagem houve perda de massa para todos os cereais avaliados, onde os resultados expressos estão em termos percentuais (m/m). Para amaranto foi observada perda de $2,54 \pm 0,05$, arroz $0,03 \pm 0,01$, chia $11,8 \pm 0,4$, linhaça $2,47 \pm 0,41$, quinoa $1,64 \pm 0,28$, soja $6,14 \pm 0,23$, e trigo $0,94 \pm 0,01\%$.

No processo de prensagem dos cereais foi observada, principalmente para as amostras que apresentam elevado teor de lipídeos como a chia e soja, uma perda de até 12% em massa, possivelmente relativa ao conteúdo lipídico das amostras. Já para as amostras com baixo teor de lipídeos como o arroz e o trigo, foram observadas baixas perdas de massa. Com o intuito de tentar reduzir a extração do material lipídico dos cereais, foram aplicadas 2 toneladas por 1 min, porém foi observado que para as amostras de arroz e trigo, o comprimido formado era extremamente frágil, desintegrando-se antes de ser retirado do pastilhador, inviabilizando a utilização das amostras na forma de pastilha.

A determinação do teor de cinzas e silicatos insolúveis presentes nos cereais são parâmetros importantes para a estimativa do conteúdo inorgânico das amostras. Na reação de combustão há conversão da fração orgânica em gases ou sólidos, onde a fração sólida inorgânica, geralmente, permanece no suporte podendo provocar perda do analito por retenção. Conforme observado por Pereira e colaboradores¹¹⁷, ao utilizarem a MIC para decomposição de solos ricos em material inorgânico (50 a 92% de material inorgânico) para posterior determinação de halogênios foi observado que, devido ao alto teor de matéria inorgânica, os halogênios permaneciam retidos na fração inorgânica, não efetivando a completa volatilização para ser absorvido em solução adequada.

Foi possível observar que o teor de silicatos insolúveis presente nas amostras é inferior a 0,05%, e o teor de cinzas nas amostras apresentou variação de 0,74 a 4,99%. É importante mencionar que estes valores não são críticos e mais detalhes sobre a investigação da retenção de analitos foram realizados em seção posterior. O teor de umidade nas amostras variou de 1,0 a 5,3% e para a quantificação de fluoreto em cereais e os resultados apresentados são em base seca.

5.2. Avaliação dos métodos de preparo de amostras

Nesta seção serão apresentados aspectos experimentais a respeito dos métodos de preparo de amostras avaliados e do método desenvolvido no presente trabalho, que serão posteriormente otimizados. A MIC foi avaliada para a decomposição de amostras

de biodiesel e cereais, onde a amostra de biodiesel B60 e a amostra de arroz foram arbitrariamente escolhidas para otimização do método.

A MW-AD foi avaliada como método de preparo de amostras a fim de investigar a possibilidade de utilização de ácido nítrico para a posterior determinação de íons fluoreto por ISE sem que ocorra a perda do analito por volatilização em meio ácido.

Dois métodos de extração foram selecionados para comparação entre os métodos, sendo um dos métodos de extração um método oficial recomendado pela AOAC. Os métodos foram empregados apenas com o intuito de comparação com a MIC, onde não foram feitas otimizações dos métodos, apenas a avaliação da exatidão após ensaio de adição do analito.

5.2.1. Combustão iniciada por micro-ondas

Para o desenvolvimento do presente trabalho alguns parâmetros já estabelecidos na literatura foram mantidos, como a pressão inicial de O₂ de 20 bar, o volume de solução absorvedora de 6 mL, que representa o mínimo recomendado pelo fabricante para este conjunto de frascos, o uso de 50 µL de solução de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ e utilização de papel filtro como auxiliar de combustão.

A MIC tem se mostrado uma técnica extremamente eficiente para a decomposição de amostras ricas em conteúdo orgânico, mesmo aquelas com matrizes de elevada complexidade como, por exemplo, petróleo, nanotubos de carbono, coque e óleo diesel.^{93,96,100,118} São apresentados baixos teores de carbono residual após a utilização desta técnica e, além disso, é possível decompor relativa alta massa de amostra, na ordem de 500 mg, possibilitando baixos limites de detecção e quantificação. Porém, cabe mencionar que esta técnica ainda não foi aplicada para amostras de biodiesel e embora, recentemente, a MIC tenha sido aplicada para amostras de arroz para subsequente determinação de iodo, a sua utilização para a posterior determinação de fluoreto em cereais ainda não foi avaliada.

Devido às particularidades de cada amostra, alguns parâmetros foram comumente avaliados neste trabalho, como o uso de invólucros de PE, avaliação da massa máxima de amostra, estudo da solução absorvedora e avaliação da eficiência de decomposição. Adicionalmente, para o biodiesel foi feita a avaliação da utilização de retardantes de chama e do tempo de repouso previamente à etapa de decomposição do biodiesel. Os resultados para o estudo de otimização da MIC e avaliação do

desempenho analítico do método proposto serão apresentados e discutidos nas seções abaixo.

5.2.1.1. Avaliação da massa máxima de amostra

Inicialmente o estudo da massa máxima de biodiesel empregando a técnica de MIC foi executado. Para esta avaliação levou-se em consideração como parâmetro crítico a pressão durante a reação de combustão, sendo o limite de pressão estipulado para o desenvolvimento do trabalho de 40 bar, a fim de garantir a integridade física do equipamento e do operador. As pressões máximas foram tomadas, possibilitando o cálculo da variação de pressão (Δp).

Como mencionado anteriormente, a MIC convencionalmente utiliza as amostras na forma sólida, que são previamente prensadas na forma de pastilhas para garantir a completa combustão da amostra. Para amostras líquidas, geralmente, se utiliza invólucro de PE com o intuito de que no processo de combustão a amostra permaneça no suporte de quartzo sem atingir a solução absorvedora antes da combustão. Desta forma, um filme de polietileno de baixa densidade (PEBD) foi utilizado. Foi observado que logo após a adição do biodiesel sobre o invólucro de PEBD o mesmo escoava rapidamente pelo fenômeno de capilaridade, ocasionando perda de massa e tornando inviável o fechamento do invólucro.

No intuito de solucionar o problema de perda de massa, foi confeccionado com auxílio de um frasco de polipropileno de 15 mL e resistência elétrica, um suporte em formato cilíndrico feito com polietileno de alta densidade (PEAD), conforme apresentado na Figura 8. O suporte de aproximadamente 50 mg com uma capacidade máxima de até 2,6 g de biodiesel, tornou viável a utilização da MIC para esse tipo de amostra.

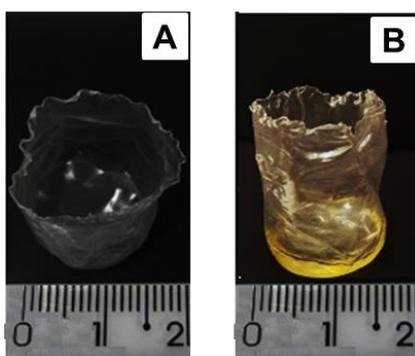


Figura 8. Suporte feito com polietileno de alta densidade (PEAD) para decomposição do biodiesel utilizando a MIC. A) Suporte após remoção do excesso de polietileno e B) Suporte com 200 mg de biodiesel.

Nesta etapa, o parâmetro experimental monitorado foi a diferença de pressão durante o intervalo de combustão. A pressão inicial foi determinada logo no início do programa de aquecimento enquanto que, a pressão final foi considerada como a pressão máxima observada durante o intervalo de combustão, aproximadamente 30 s após início do programa de aquecimento. Cabe mencionar que a versão do software utilizada neste equipamento não monitora a taxa de pressão durante os 30 segundos iniciais, para que não haja corte na potência durante a combustão que comumente ocorre neste intervalo de tempo.

Para massas de até 150 mg de biodiesel não foram observadas alterações bruscas na pressão do sistema, conforme apresentado na Figura 9, para as quais a variação de pressão foi inferior a 30 bar. Entretanto, foi observada projeção da amostra para massas superiores a 50 mg, com formação de fuligem devido à velocidade da reação.

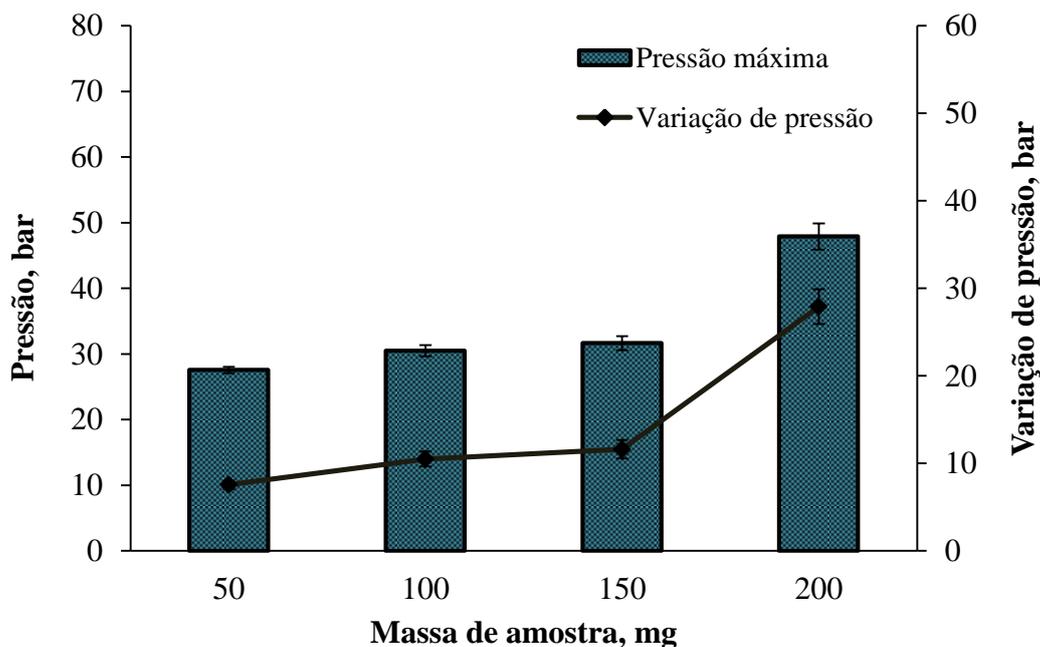


Figura 9. Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição de biodiesel utilizando como pressão inicial 20 bar de oxigênio (n=3)

Além da projeção da amostra e formação de fuligem, Figura 10, foi observado que um pequeno aumento na massa de amostra, de 150 para 200 mg, resultou em um aumento drástico da pressão do sistema em aproximadamente 50 bar durante a reação de combustão. Com isso, o limite de pressão de 40 bar que foi estipulado por razões de segurança operacional para o desenvolvimento do presente trabalho foi ultrapassado, e por consequência, outras alternativas foram avaliadas no sentido de garantir a segurança da técnica de MIC possibilitando o emprego de maior massa de amostra como forma de assegurar a possibilidade de quantificar fluoreto em concentrações muito baixas.

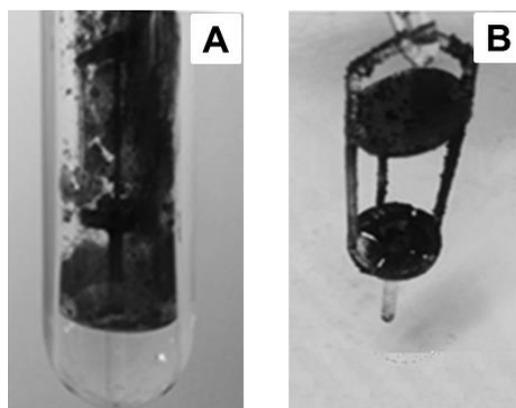


Figura 10. Decomposição de 150 mg de biodiesel utilizando invólucro de PE de alta densidade. A) Aspecto do frasco e solução absorvedora e B) Suporte de quartzo após MIC.

É importante destacar, que embora o parâmetro visual tenha sido utilizado para inferir a projeção da amostra durante a reação de combustão, esse fato não está relacionado com a deficiência de oxigênio, pois levando em consideração o valor de TOC para o biodiesel (77,3 a 77,8%) e a adição de 20 bar de oxigênio no frasco reacional, a quantidade de oxigênio em excesso para a decomposição de 200 mg de biodiesel é de aproximadamente 67%, sendo suficiente para que ocorra a combustão completa da amostra.¹¹⁹ Desta forma, a formação de resíduos não está associada à deficiência de oxigênio, mas sim à velocidade de queima, resultando em uma elevada projeção da amostra e combustão incompleta. Sendo assim, massas superiores a 200 mg não foram empregadas e o estudo foi prosseguido pela avaliação do uso de retardantes de chama com o intuito de reduzir a cinética da reação de combustão e assegurar uma menor variação de pressão durante a decomposição.

Em sentido contrário, para a matriz de cereal a cinética da reação de combustão é mais lenta e com isso não foi observada projeção da amostra e formação de resíduos. Esse estudo foi conduzido em uma faixa de massa de 350-750 mg, sendo que a pressão máxima observada foi de 40 ± 2 bar para a combustão de 750 mg utilizando 20 bar de O_2 . Considerando o limite de pressão de 40 bar que foi estipulado para o desenvolvimento do trabalho, massas superiores a 750 mg não foram avaliadas. Adicionalmente, há a limitação do espaço na base do suporte (aproximadamente 1,5 cm de diâmetro) para posicionar as amostras envolvidas no filme de PE, o que dificulta a utilização de massas superiores a 850 mg. A Figura 11 mostra o aspecto do frasco e do

suporte de quartzo após a combustão de 750 mg de arroz por MIC, onde é possível observar a completa decomposição da amostra de arroz.



Figura 11. Registro de imagem do frasco e do suporte de quartzo após decomposição de 750 mg de arroz por MIC utilizando água como solução absorvedora.

5.2.1.2. Avaliação do emprego de retardantes de chama para a decomposição de biodiesel

Com base na avaliação da massa máxima de amostra foi possível observar que para o biodiesel se faz necessária a utilização de um material que reduza a velocidade da reação de combustão. A ação retardante de chama de alguns materiais pode ocorrer por diferentes mecanismos: *i*) pela emissão de grandes quantidades de gases não combustíveis na pirólise, fazendo com que haja uma diluição dos gases combustíveis; *ii*) por meio de interferência química com o mecanismo de propagação da chama; *iii*) pela absorção de calor do meio reacional pelo material (processo endotérmico).¹²⁰

Para sequência do trabalho foram escolhidos três materiais com comportamento de retardantes de chama para avaliação da decomposição de amostras de biodiesel, sendo eles: grafite, lã de quartzo e lã de vidro. Os retardantes foram selecionados por atuarem como dissipadores térmicos, reduzindo o poder combustível por meio de diluição física, reduzindo a velocidade de reação. A eficiência destes materiais já foi anteriormente avaliada para amostras de óleo diesel.^{99,100}

Em estudo apresentado por McGillivray e colaboradores¹²¹ foi avaliada a utilização de lã de vidro e lã de quartzo como suportes para a decomposição de

polímeros e compostos orgânicos em frascos de combustão e foi demonstrado que estes materiais são extremamente eficientes, apresentando em suas estruturas baixas contaminações por Cl e S. Sendo assim, para o desenvolvimento do presente trabalho lâ de vidro e lâ de quartzo foram avaliadas como suportes para absorção do biodiesel, enquanto grafite foi pesada em suporte de PEAD e prosseguida da adição de biodiesel.

Para os estudos iniciais, a lâ de vidro foi arbitrariamente escolhida para a avaliação da capacidade de absorção de biodiesel. Com auxílio de pipeta *Pasteur* e balança analítica, o biodiesel foi então lentamente adicionado sobre a lâ de vidro até o máximo de sua capacidade de absorção, que é quando ocorre saturação física do material e, conseqüentemente, vazamentos.

Foram avaliadas quatro massas de lâ de vidro: *i)* 50 mg ; *ii)* 75 mg ; *iii)* 100 mg e *iv)* 150 mg. Ao utilizar a condição *i)* foi possível adicionar aproximadamente 250 mg de biodiesel até o início do vazamento. Para as condições *ii)*, *iii)* e *iv)* foi possível adicionar: 350, 450 e 650 mg de biodiesel, respectivamente. Foi observado que para a utilização de massas superiores a 500 mg de biodiesel, foram necessários 150 mg de lâ de vidro. Desta forma, a massa de 150 mg foi adotada também para a lâ de quartzo. Para a grafite esta avaliação é difícil, pois diferentemente das lâs que são ricas em material inorgânico, a grafite é rica em material orgânico, o que contribui para a quantidade de material combustível submetida à reação de combustão. Além disso, a forma como a grafite foi adicionada ao biodiesel foi diferente da adição nas lâs, pois para a grafite foi feita uma dispersão do material sólido no combustível com a subsequente formação de uma mistura heterogênea. Para as lâs foi feita a absorção do biodiesel nas lâs, tornando mais dificultosa a padronização da grafite.

Devido à escassez de estudos em que esta avaliação tenha sido feita, foi assumida como condição de compromisso para os ensaios posteriores a utilização de 150 mg para todos os materiais utilizados como retardante de chama.

Tendo em vista os resultados anteriores, onde ao utilizar 150 mg de biodiesel o limite pressão estipulado como segurança, 40 bar, não havia sido atingido foi adotada a massa de 150 mg de biodiesel para os ensaios posteriores. Desta forma, foi feita a avaliação da decomposição de biodiesel por MIC na presença dos materiais selecionados como potenciais retardantes de chama. Foram utilizados aproximadamente 150 mg de cada um dos retardantes na presença de 150 mg de biodiesel com intuito de avaliar o comportamento da decomposição do combustível. A Figura 12 mostra como

ficaram os frascos após decomposição do biodiesel para cada um dos retardantes avaliados.

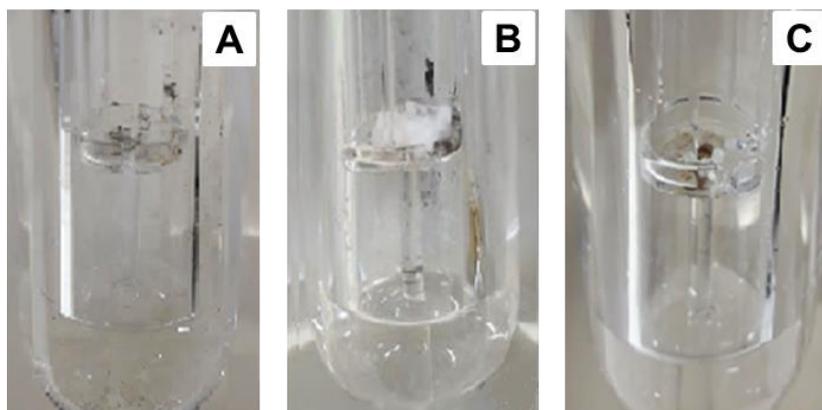


Figura 12. Registro de imagem dos frascos, suportes e soluções absorvedoras após a decomposição de 150 mg de biodiesel e 150 mg de cada um dos retardantes. A) Grafite com uso de polietileno de alta densidade; B) Lã de quartzo e C) Lã de vidro.

Foram observadas melhoras significativas no problema relacionado à projeção da amostra e formação de fuligem, quando comparados com a não utilização destes materiais. Após cálculo do Δp para cada um dos retardantes ($n=3$) foi observado que para lã de quartzo o Δp foi de $9,97 \pm 0,1$; para grafite $11,6 \pm 2,1$; e para lã de vidro $10,9 \pm 1,4$. Foi observado que devido a alta temperatura atingida durante a MIC a grafite foi totalmente decomposta e a lã de vidro fundiu formando pequenas esferas de vidro na base do suporte de quartzo.

Após teste estatístico ANOVA (*Analysis of Variance*), com um nível de confiança de 95% foi observado que não houve diferença significativa entre os resultados de variação de pressão obtidos para os materiais ($p > 0,05$), sendo possível utilizar qualquer um dos materiais avaliados como retardante de chama para a decomposição de biodiesel, considerando que a incerteza de medição de pressão do equipamento é de 0,2 bar, conforme informado no manual de instruções de operação do equipamento.

5.2.1.3. Avaliação do perfil de decomposição dos retardantes de chama utilizando a análise termogravimétrica (TGA)

Com o intuito de posteriormente correlacionar a temperatura de decomposição dos retardantes de chama sem a presença do biodiesel com a temperatura de

decomposição após a mistura com o biodiesel, a técnica de análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para estudo do perfil de decomposição térmica dos materiais utilizados neste estudo. Após obtenção do perfil de decomposição dos materiais sem a presença do biodiesel, conforme apresentado na Figura 13, foi possível observar que para a grafite o início da decomposição ocorre em 600 °C e em 1100 °C o material é decomposto em sua totalidade. O mesmo comportamento não foi observado para as lãs de quartzo e de vidro, onde nenhum evento térmico foi observado em temperaturas superiores a 1100 °C.

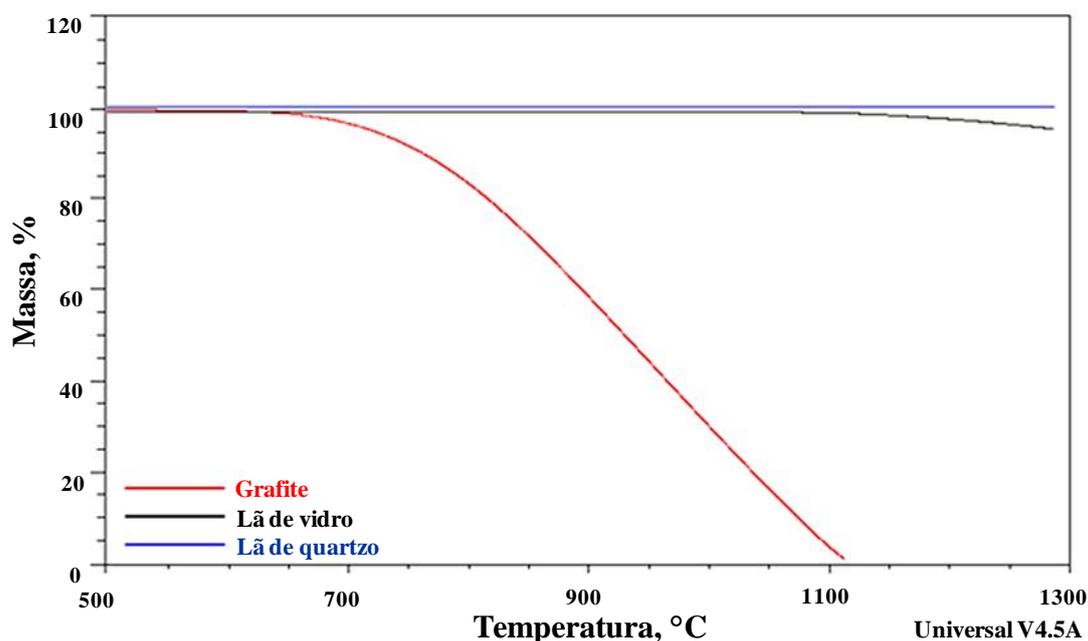


Figura 13. Termograma com o perfil de decomposição dos retardantes de chama avaliados após análise por TGA. (—) Grafite; (—) Lã de vidro e (—) Lã de quartzo.

Os resultados obtidos após análise termogravimétrica, apresentados na Figura 13, corroboram com os resultados apresentados na literatura, pois conforme estudo realizado por Barin e colaboradores¹²², com auxílio de um pirômetro óptico, foram avaliadas as temperaturas atingidas durante o processo de decomposição utilizando a MIC. Para diversas matrizes, como carvão ativado, coque, polietileno e polipropileno, a temperatura máxima observada pelos autores durante o procedimento de MIC foi na ordem de 1500 °C. Foi possível observar que a grafite é totalmente decomposta durante a MIC, conforme é mostrado na Figura 12. Por outro lado, a lã de quartzo e a lã de vidro

permanecem no suporte de quartzo, embora a lã de vidro tenha fundido formando pequenas esferas de vidro no suporte de quartzo em consequência da elevada temperatura atingida durante a combustão (esta apresenta temperatura de fusão da ordem de 750 °C, enquanto a lã de quartzo de 1800 °C). Posteriormente, foi avaliado o perfil de decomposição dos retardantes de chama na presença do biodiesel. O termograma obtido é apresentado na Figura 14.

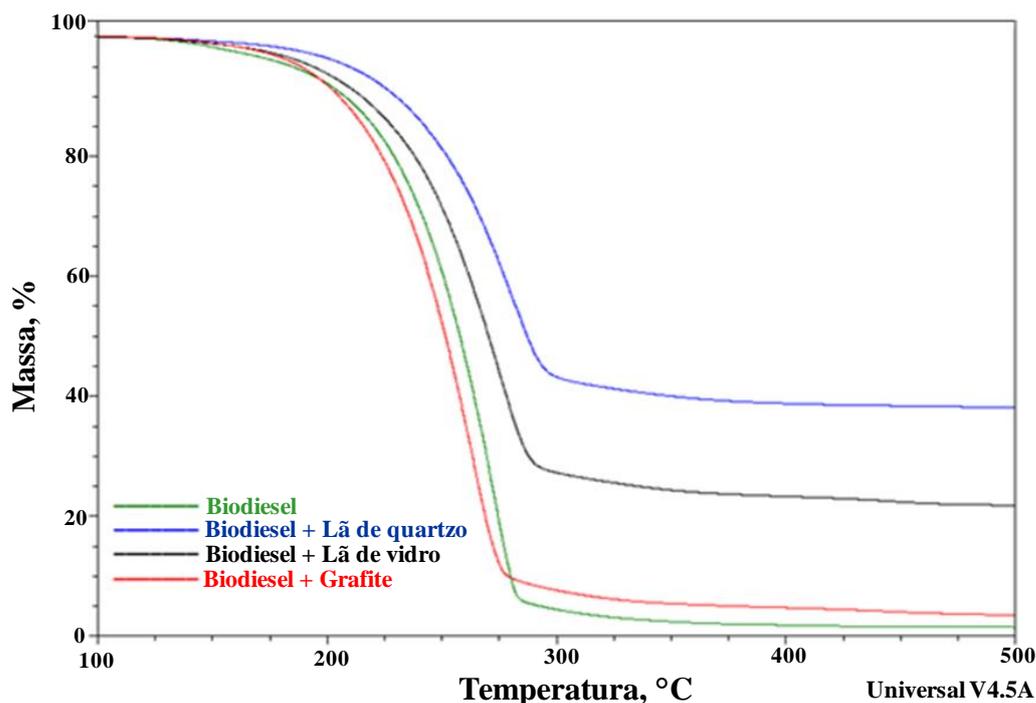


Figura 14. Termograma com o perfil de decomposição do biodiesel puro e na presença dos retardantes de chama avaliados após análise por TGA: (—) Biodiesel puro; (—) Mistura biodiesel e lã de quartzo; (—) Mistura biodiesel e lã de vidro e (—) Mistura biodiesel e grafite.

Foi observado um retardo na temperatura de decomposição do biodiesel quando na presença da lã de quartzo e lã de vidro, em relação ao biodiesel puro. Avaliando a estabilidade térmica de ambos os materiais na presença do biodiesel, baseado na temperatura *onset* da curva TGA, pode-se observar que a lã de quartzo é mais estável que a lã de vidro. Cabe ressaltar que foi utilizada massa diferente de lã de vidro e lã de quartzo para o procedimento, o que fica evidente no termograma, onde cerca de 20% de lã de quartzo e 40% de lã de vidro permanecem no suporte de alumina.

Embora a grafite atue como retardante de chama de maneira diferente das lãs de quartzo e vidro, era esperado que o termograma evidenciasse também um retardo na temperatura de decomposição do biodiesel frente à mistura com a grafite, devido ao elevado poder calorífico da grafite, sendo esta uma matriz considerada de difícil decomposição,¹²³ além dos resultados preliminares apresentados na Figura 13 também demonstrarem que houve uma redução significativa na projeção da amostra quando a grafite foi utilizada como retardante de chama, porém com base nos dados observados por TGA não foi observado o mesmo comportamento apresentado para as lãs de vidro e quartzo. Para tanto, após ser evidenciado retardo na temperatura de decomposição para as lãs de vidro e quartzo, a sequência do trabalho se deu utilizando ambas as lãs como retardantes de chama, sendo efetuada a avaliação de massa máxima de biodiesel com auxílio destes materiais.

5.2.1.4. Avaliação da massa máxima de biodiesel utilizando lã de vidro e lã de quartzo como retardantes de chama

Com base nos estudos iniciais nos quais foi observado que o limite de segurança operacional foi excedido após o emprego de 200 mg de biodiesel. O estudo da possibilidade do aumento da massa de biodiesel com o uso dos retardantes de chama foi avaliado. Inicialmente, esse estudo foi conduzido na ausência do invólucro de PE. Essa avaliação foi feita na tentativa de eliminar uma etapa do processo da MIC, reduzir a manipulação das amostras e, por consequência, diminuir a probabilidade de contaminação. Para tanto, com auxílio de *Pipeta Pasteur*, foi feita a adição gradativa da amostra diretamente sobre as lãs, na faixa de 200 a 400 mg, utilizando aproximadamente 150 mg de lã posicionada diretamente no suporte de quartzo contendo o papel filtro, conforme mostrado na Figura 15, e o procedimento de decomposição foi executado. As variações de pressão foram avaliadas para fins de comparação futura acerca da necessidade da utilização de invólucros de PE.



Figura 15. Suporte de quartzo contendo 200 mg de biodiesel e 150 mg de lã de vidro antes do procedimento de MIC.

A avaliação do emprego de invólucro de PE foi prosseguida a fim de reduzir a exposição do combustível à atmosfera rica em O_2 . Desta forma, massas de biodiesel, na faixa de 200 a 400 mg foram avaliadas com o uso de invólucro de PE, o qual foi selado com auxílio de uma resistência térmica. A Figura 16 mostra que, com o aumento da massa de biodiesel sem a utilização de invólucros de PE, há um aumento linear na variação de pressão do sistema. Também foi possível observar que ao utilizar invólucros de PE a pressão do sistema não aumenta significativamente com o aumento da massa de amostra, podendo estar relacionado com a diminuição da exposição direta da amostra com o oxigênio gasoso, reduzindo a velocidade da reação e apresentando assim menores desvios padrão, o que resulta em decomposições mais reprodutíveis.

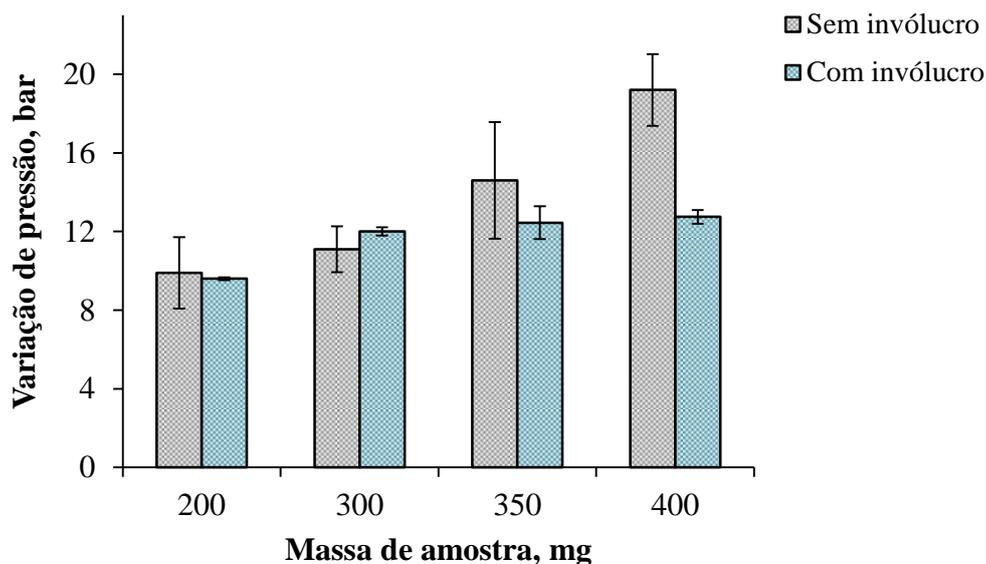


Figura 16. Variação de pressão atingida durante MIC na avaliação do uso de invólucro de PE para a decomposição de biodiesel com o uso de lã de vidro como retardante de chama. (n=3)

Além da decomposição reprodutível foi observado que o emprego de invólucro de PE levou a um aspecto visual melhor, onde não foi observada a formação de resíduo no frasco ou no suporte de quartzo após a MIC. Sem o uso de invólucro foi observada a formação de fuligem. O uso do invólucro permite que a lã de vidro fique mais compactada (menor volume) e com isso há um maior distanciamento das paredes dos frascos de quartzo, o que por sua vez diminui a formação de fuligem. Para tanto, o estudo da massa máxima de amostra foi seguido utilizando 150 mg de ambas as lãs e invólucro de PE selado. Os resultados podem ser observados na Figura 17.

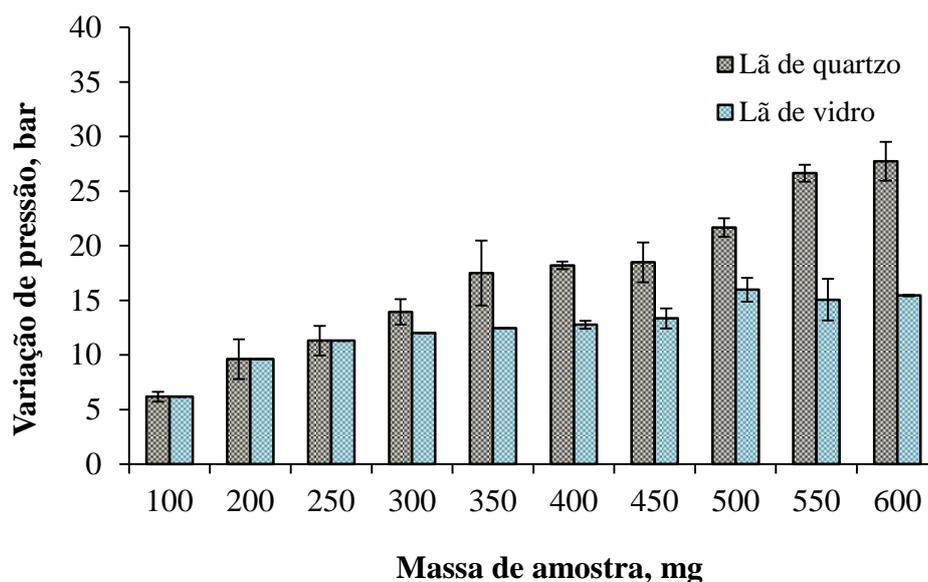


Figura 17. Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição de biodiesel com o uso de lã de quartzo e lã de vidro como retardantes de chama utilizando como pressão inicial 20 bar de oxigênio. (n=3)

Conforme observado na Figura 17, foi possível decompor até 600 mg de biodiesel utilizando ambas as lãs como retardante de chama e ao longo de toda a faixa de massa avaliada, o uso de lã de vidro, em comparação com a lã de quartzo, apresentou menor variação de pressão, isto se dá possivelmente à elevada temperatura durante o processo de combustão do biodiesel que é suficiente para a fusão da lã de vidro, sendo assim uma reação endotérmica, onde há absorção de parte da energia liberada. Embora a lã de vidro tenha se comportado melhor quando comparada à lã de quartzo é possível observar também que ainda assim a lã de quartzo pode ser utilizada para decomposição de elevada massa de biodiesel, acima de 500 mg.

Para massas superiores a 600 mg foi observado início na formação de fuligem, podendo ser destacado que o teor de O_2 em excesso calculado no frasco para a decomposição de 600 mg de biodiesel é de aproximadamente 3,6%, sendo este um parâmetro crítico. Em trabalho apresentado por Schmidt e colaboradores foi observado que para valores menores que 4% de O_2 em excesso este é considerado um parâmetro crítico, onde geralmente são observadas queimas incompletas para diversas matrizes orgânicas de difícil decomposição, tais como grafite e antraceno.¹¹⁹

A Figura 18 mostra o aspecto visual do frasco e do suporte de quartzo após a decomposição de 600 mg de biodiesel e também mostra o aspecto visual dos mesmos

após a decomposição de 650 mg de biodiesel por MIC utilizando lã de quartzo envolvida com um fino filme de PE

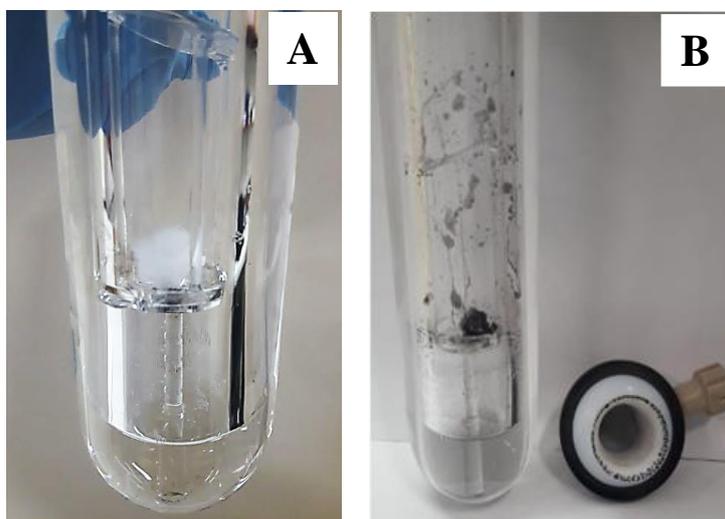


Figura 18. Aspecto visual do frasco e suporte de quartzo: A) após digestão de 600 mg de biodiesel com auxílio de lã de quartzo e B) após 650 mg de biodiesel com auxílio de lã de quartzo. Ambas utilizando água como solução absorvedora e 20 bar de O₂ como pressão inicial.

É possível observar que não há formação de resíduos, bem como de fuligem, além de ser possível observar que a lã de quartzo após o procedimento de combustão permanece intacta na base do suporte de quartzo, podendo ser utilizada novamente após procedimento de descontaminação com HNO₃ 50% (v/v). Desta forma, a avaliação do teor de fluoreto nas lãs se fez necessário para a escolha do material que apresente em sua estrutura baixo teor deste contaminante. A avaliação será apresentada a seguir.

5.2.1.5. Avaliação do teor de fluoreto nos materiais utilizados como retardantes por ISE

Tendo em vista o objetivo do presente trabalho, que é o desenvolvimento de metodologia analítica para decomposição de amostras e subsequente determinação de íons fluoreto, foi feita a avaliação do nível de contaminação por fluoreto dos retardantes de chama estudados. Para isso, foram feitas determinações de íons fluoreto por ISE dos brancos analíticos com o intuito de escolher o retardante de chama que apresente menor contaminação por fluoreto.

No processo de decomposição utilizando apenas as lãs de quartzo e lã de vidro com emprego da MIC apenas a utilização de papel filtro como auxiliar da combustão não é suficiente para atingir altas temperaturas a ponto de fundir a lã de vidro para avaliação da possível liberação de íons fluoreto por volatilização e conseqüentemente avaliar a contaminação do material. Embora grafite tenha sido anteriormente descartada do estudo como retardante de chama, a mesma é utilizada em trabalhos anteriores como auxiliar de combustão de matrizes inorgânicas.⁹⁵

Desta forma, foi feita uma pastilha contendo 300 mg da grafite com auxílio de uma prensa hidráulica, aplicando-se 3 toneladas durante 1 min. A pastilha foi envolvida nas lãs e após, no invólucro de PE e por fim feito o fechamento com auxílio de resistência térmica. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7, com a média, o desvio padrão e o RSD de três determinações. Água foi utilizada como solução absorvedora tendo em vista que esta tem sido amplamente empregada na MIC como solução adequada para subsequente determinação de fluoreto possibilitando recuperações quantitativas.^{94,95}

Tabela 7. Avaliação do teor de fluoreto por ISE dos materiais utilizados como retardantes de chama (n=3).

	Média ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Desvio padrão	RSD (%)
Grafite	88,1	8,8	10,0
Lã de vidro	2056	132	6
Lã de quartzo	<2,81*	-	-

* Limite de detecção

Embora todos os materiais utilizados tenham sido submetidos ao processo de descontaminação com auxílio de HNO₃ 10% (v/v) previamente ao uso, foi observada uma elevada contaminação de íons fluoreto na lã de vidro. Essa contaminação se dá devido à estrutura da lã de vidro ser oriunda de material rochoso, onde no processo de combustão, devido à elevada temperatura, ocorre a liberação dos íons fluoreto para a solução. Em sua estrutura, a lã de vidro possui alto teor de SiO₂, Na₂O, CaO e MgO, somando aproximadamente 90% de sua composição em massa.¹²³ Ainda, segundo a classificação de resíduos sólidos NBR 10004 (ABNT; 2004), a lã de vidro é classificada como resíduo Classe II A, ou seja, não inerte em virtude da elevada presença de ferro, surfactantes e fluoreto, onde os valores máximos permitidos nos resíduos para ferro e

fluoreto são 0,3 e 1,5 mg L⁻¹, respectivamente.¹²⁴ Desta forma, para os estudos posteriores a lã de quartzo foi selecionada.

5.2.1.6. Avaliação da solução absorvedora

Tendo em vista os resultados obtidos e apresentados na Tabela 7, para avaliação da solução absorvedora foi escolhida lã de vidro por este material conter naturalmente elevada concentração de íons fluoreto na matriz.

O estudo da solução absorvedora adequada para absorção de íons fluoreto foi conduzido com o intuito de avaliar a melhor solução para absorção do analito. Desta forma, grafite foi utilizada como auxiliar de combustão para a degradação da lã de vidro, possibilitando que os íons sejam liberados para solução auxiliando a fusão do material devido ao elevado poder calorífico que este material possui. Água, TAFIT, carbonato de amônio (100 mmol L⁻¹) e hidróxido de amônio (100 mmol L⁻¹) foram avaliadas como solução absorvedora na técnica de MIC por serem soluções adequadas para absorção de fluoreto e serem largamente empregadas para a posterior determinação por ISE e IC.^{94,95,125} Para tanto, foi feita a avaliação das diferentes soluções, bem como a medição do pH das mesmas após o procedimento de MIC, conforme apresentado na Figura 19.

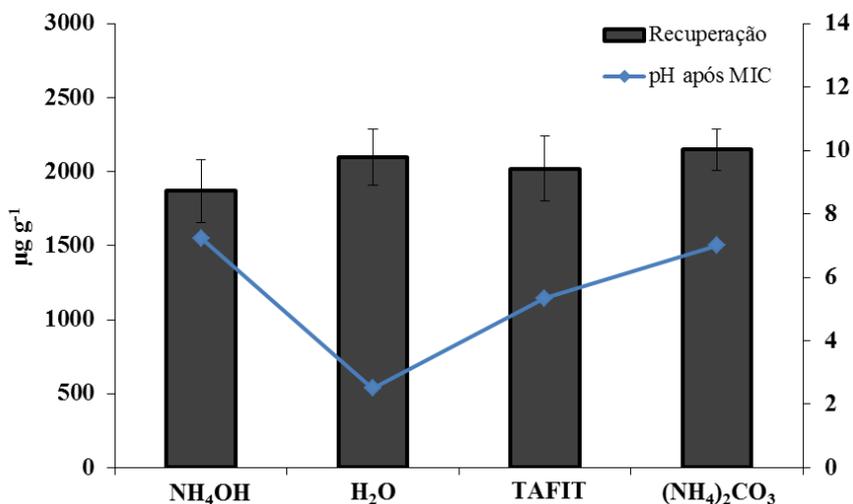


Figura 19. Avaliação do pH e das soluções absorvedoras para a retenção de íons fluoreto após decomposição de 300 mg de grafite e 150 mg lã de vidro. (n=3)

Após ANOVA (com nível de confiança de 95%) foi observado que os resultados apresentados na Figura 20 não apresentam diferença estatística significativa. A utilização de TAFIT poderia ser a solução absorvedora ideal, visto que a recomendação do fabricante do eletrodo é efetuar a diluição de 1:1 da amostra com TAFIT, o que diminuiria uma etapa na determinação. Contudo, para seu preparo é utilizada uma elevada concentração de NaCl, sendo o seu uso inviável, pois os frascos de decomposição são utilizados em outras aplicações analíticas, como por exemplo, a determinação de íons cloretos em baixos níveis, podendo ocasionar contaminação de todo o sistema da MIC.

Foi possível observar que ao utilizar H₂O como solução absorvedora o pH final da solução chegou a 2,5, porém ao adicionar 1:1 (TAFIT:Amostra) o pH ficou em torno de 5,5. Desta forma, com o ajuste do pH efetuado com auxílio de TAFIT os íons fluoreto deixam a sua forma complexada, como por exemplo HF, e ficam livres em solução para serem medidos adequadamente por ISE.

Os resultados apresentados na Figura 20 estão em concordância com os apresentados na literatura, onde são observadas recuperações quantitativas para fluoreto utilizando qualquer uma das soluções avaliadas no presente estudo, sendo a escolha da solução absorvedora ideal apresenta maior relação com a técnica instrumental escolhida para a determinação do que propriamente relacionada ao procedimento de preparo. Desta forma, com o intuito de reduzir o consumo de reagentes, gerando menor quantidade de resíduos, água foi escolhida para prosseguimento do estudo.

5.2.1.7. Avaliação da eficiência de decomposição por MIC

A avaliação do RCC nos digeridos após os procedimentos de decomposição auxiliam na compreensão sobre a eficiência do método proposto em decompor a matriz orgânica, tendo em vista que, para diversas técnicas analíticas, o alto teor de carbono residual pode interferir nas análises. Inicialmente foi calculado o teor total de carbono orgânico nas amostras de biodiesel, o qual variou de 77,3 a 77,8%. Para as amostras de cereais o teor total de carbono orgânico variou de 32,7 a 52,9%. O carbono residual presente nas soluções digeridas após MIC foi determinado e o RCC foi calculado.

Para ambas as amostras foram obtidos baixos valores de RCC, onde para o biodiesel após decomposição de 600 mg e volume de aferição 20 mL o RCC calculado foi de 0,04% e para o cereal (arroz) após decomposição de 750 mg foi de 0,06%. Adicionalmente foi observado que visualmente as amostras foram sempre

completamente decompostas, demonstrando que a MIC efetivamente é uma técnica que apresenta alta eficiência na digestão de diferentes matrizes.

Em diversos estudos apresentados na literatura é possível observar que para matrizes orgânicas, como por exemplo, petróleo, óleo diesel e amostras de alimentos, o RCC após MIC é geralmente menor que 1%, demonstrando que a técnica apresenta elevada eficiência de decomposição.^{97,99,102}

5.2.2. Avaliação da decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD)

Diversos trabalhos desenvolvidos na literatura relatam a perda de halogênios, inclusive íons fluoreto em pH menor que 2.^{81,93} Em estudo apresentado por Picoloto e colaboradores,⁸¹ ao utilizarem a MIC para decomposição de frutos do mar observaram que houve perda de 50% de íons fluoreto por volatilização após quatro procedimentos sucessivos de combustão utilizando NH_4OH 50 mmol L^{-1} como solução absorvedora. Nessas condições o pH da solução absorvedora foi inferior a 1, que os autores relacionaram com a provável formação de HF, espécie volátil responsável pela baixa recuperação de fluoreto em solução. O pH ao final do terceiro procedimento de combustão foi avaliado e os autores observaram que o mesmo estava em 3,9 e nesta condição recuperações quantitativas do analito foram obtidas.

Rocha e colaboradores⁸³ desenvolveram método para digestão de amostras de alimentos por MW-AD utilizando ácido nítrico para subsequente determinação de íons fluoreto por ISE. Desta forma, foi feita a avaliação da MW-AD para digestão de amostras de arroz e subsequente determinação de íons fluoreto por ISE.

Após a decomposição da amostra de arroz utilizando HNO_3 7 mol L^{-1} , o pH das soluções digeridas foi medido com auxílio de eletrodo antes da etapa de neutralização com NaOH e observou-se que o mesmo estava próximo de 0. Com intuito de observar se o TAFIT seria capaz de ajustar o pH próximo a 5 evitando desta forma os principais erros relacionados à determinação de fluoreto por ISE, foi feita a adição de TAFIT nas amostras na proporção 1:1. Conforme é possível observar na Tabela 8 o TAFIT não foi capaz de ajustar o pH, permanecendo próximo a 0. Desta forma, o mesmo estudo foi feito, porém após a etapa de neutralização da solução com NaOH e foi observado que o pH foi ajustado para próximo de 5.

Tabela 8. Avaliação do pH após MW-AD utilizando HNO₃ 7 mol L⁻¹ sem ajuste com NaOH e após ajuste com NaOH (n=3)

Medições	Sem ajuste de pH		Com ajuste de pH	
	pH após digestão	pH após TAFIT 1:1	pH após ajuste	pH após TAFIT 1:1
1	<1	<1	7,06	5,03
2	<1	<1	6,86	4,93
3	<1	<1	7,21	5,10
4	<1	<1	7,37	4,99

Foi observado que o eletrodo não responde aos íons fluoreto quando o pH da solução não é ajustado, o que pode ser facilmente explicado pela forma como os íons são medidos pelo ISE, onde a resposta está relacionada ao íon fluoreto livre em solução. Em pH baixo este íon tem a facilidade em formar complexos, como por exemplo HF e, desta forma, não estar disponível em solução para a determinação. Após a neutralização com NaOH foi possível observar recuperações quantitativas, mostrando que o ajuste correto do pH é uma etapa fundamental na determinação de íons fluoreto por ISE, podendo ser inferido que em sistema fechado o que ocorre não é a perda dos íons fluoreto por volatilização, mas sim a formação de complexo onde o íon não fica na sua forma livre para ser medido. A Tabela 9 mostra as recuperações obtidas em dois níveis de adição padrão de fluoreto antes do procedimento de digestão.

Tabela 9. Resultados obtidos por ISE após o ensaio de recuperação por adição de analito em dois níveis, após a digestão de 400 mg de arroz. Os resultados expressos são a média e o desvio padrão para n=3.

Spike (mg L ⁻¹)	Média (%)	Desvio (%)	CV (%)
0,25	109	11	10
0,8	93,3	6,6	7,1

5.2.3. Avaliação dos métodos de extração de fluoreto

Devido à falta de métodos oficiais para a determinação de íons fluoreto em biodiesel foi selecionado um método de extração apresentado na literatura. Este método foi aplicado no presente trabalho como comparação ao método proposto, onde é

utilizada a MIC como técnica de preparo de amostras. Embora íons fluoreto não estejam incluídos neste estudo, é possível utilizar este procedimento como método comparativo, pois o método é para subsequente determinação de íons cloretos, que quimicamente devem se comportar similarmente aos íons fluoreto.

Para os cereais foi selecionado um método de extração oficial recomendado pela AOAC para posterior determinação de íons fluoreto em ração animal por ISE (AOAC 975.08), pois da mesma forma que para o biodiesel não existem metodologias oficiais para a determinação de fluoreto em cereais, especificamente.

Embora em comparação à MIC os procedimentos de extração sejam mais simples e utilizem maior massa de amostra, o tempo de extração geralmente é uma desvantagem no procedimento aplicado às amostras de biodiesel foi requerido tempo de extração superior a 65 minutos, enquanto que para a MIC, cerca de 20 minutos são necessários para completa decomposição da amostra e absorção dos analitos na solução absorvedora, sem incluir o tempo referente aos procedimentos para garantir a utilização das técnicas, como por exemplo a pesagem das amostras. Após o procedimento de extração para o biodiesel foi possível obter recuperações de fluoreto na ordem de $80,4 \pm 3,1$ % e para os cereais de $95,3 \pm 2,8$ %.

Desta forma, com base nos resultados apresentados na literatura por Mendes e colaboradores¹²⁶ é possível observar que a utilização do método indicado pela AOAC para a extração de fluoreto em plantas medicinais não foi observado elevado teor de carbono orgânico em solução (600 mg L^{-1}). Os autores mostraram que alto teor de carbono em solução, acima de 1000 mg L^{-1} pode causar supressão do sinal de fluoreto por ISE, onde baixas recuperações foram observadas para fluoreto (aproximadamente 70%) utilizando como padrão para carbono orgânico solução contendo ácido cítrico. Os autores destacam que este fato pode estar relacionado com a formação de uma camada protetora na superfície do eletrodo servindo como uma barreira para os íons migrarem para a membrana e também pelo potencial de junção da membrana do eletrodo ocasionada pela calibração do eletrodo com solução aquosa e a medição das amostras estar em condição muito diferente das condições de calibração, porém neste trabalho não foi levado em consideração o pH final da solução após a adição de TAFIT. Esta avaliação é fundamental para uma avaliação mais profunda, tendo em vista que foi utilizado padrão ácido para adição de carbono orgânico em solução, o que pode ser um fator crítico pois em pH muito baixo o íon fluoreto está na forma de complexo, explicando a baixa recuperação observada para os íons.

Tendo em vista o elevado teor de carbono orgânico observado para ambos os procedimentos de extração ($< 3000 \text{ mg L}^{-1}$), a avaliação da interferência de carbono orgânico em solução aquosa por ISE se faz necessária e será apresentada posteriormente.

5.2.4. Avaliação da interferência de carbono orgânico na determinação de íons fluoreto por ISE

.O teor de carbono em solução pode vir a ser um problema na determinação de íons fluoreto por ISE. Soluções com elevados níveis de carbono podem levar a uma subestimação do potencial medido, acarretando em valores de potencial abaixo do valor real. Desta forma, o teor de carbono orgânico residual foi determinado nas soluções após MIC e após os procedimentos de extração, conforme observado na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados para a determinação de carbono orgânico em solução após a digestão das amostras de biodiesel e cereal por MIC e das extrações efetuadas. Os resultados expressos são a média e o desvio padrão para $n = 3$.

Procedimento	Carbono, mg L^{-1}	
	Biodiesel	Cereal
MIC	$9,01 \pm 0,05$	$7,15 \pm 0,12$
Extração	$3200 \pm 3,31$	170000*

*Valor estimado

Para as amostras de cereais não foi possível utilizar o analisador de carbono para medir o carbono orgânico em solução, pois para este procedimento de extração foi utilizado HCl e HClO_4 e a recomendação do fabricante do equipamento é que sejam utilizadas soluções com baixo teor de halogênios, principalmente cloretos, pois em altas concentrações podem danificar o detector de infravermelho, além de corrosão das partes metálicas do equipamento, desta forma foi feita a estimativa do teor de carbono em solução com base nos reagentes utilizados (citrato de sódio e acetato de sódio), onde o valor foi estimado em 170 g L^{-1} . Cabe ressaltar que embora este valor seja alto, o mesmo não interferiu na quantificação por ISE tendo em vista que recuperações quantitativas foram possibilitadas ($< 95\%$), isto se dá devido o método da AOAC recomendar que o preparo das soluções de calibração do eletrodo seja feito no

mesmo meio das amostras para padronizar a mobilidade iônica dos íons fluoreto tanto nas soluções de calibração quanto nas amostras.

Para o método de decomposição utilizando MIC foram obtidos baixos teores de carbono orgânico residual para a decomposição de biodiesel e cereal, aproximadamente de 9,0 e 7,0 mg L⁻¹, respectivamente. Para os métodos de extração foram obtidos elevados teores de carbono orgânico, na ordem de 3000,0 mg L⁻¹. Conforme mencionado anteriormente, frente a altas concentrações de carbono em solução pode haver alteração na mobilidade dos íons em solução, ou até mesmo ocorrer um efeito de apassivação do eletrodo devido aos componentes da matriz causando desta forma uma saturação na superfície da membrana, fazendo com que os resultados obtidos sejam menores que o valor real, prejudicando assim a leitura correta.

A avaliação desta interferência foi seguida com a preparação de soluções com aumento gradativo na concentração de carbono orgânico, na faixa de 0 a 5000 mg L⁻¹, em presença de 1 mg L⁻¹ de íons fluoreto, conforme apresentado na Figura 20.

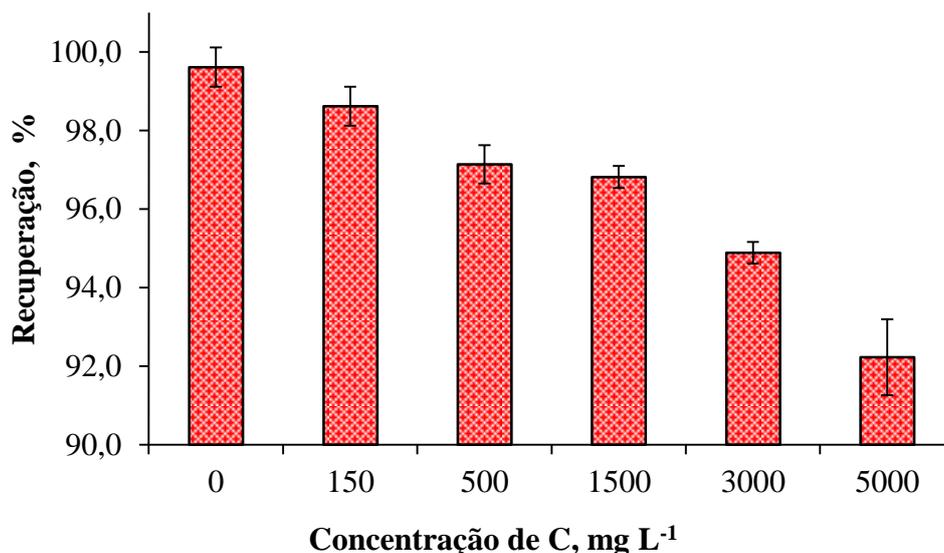


Figura 20. Avaliação da interferência de carbono orgânico na determinação de íons fluoreto por eletrodo íon-seletivo (ISE). Resultados apresentados em percentual representam a média e desvio padrão (n=3).

É demonstrado que efetivamente há uma supressão do sinal do analito com o aumento da concentração de carbono em solução. É possível observar também que a partir de 500 mg L⁻¹ este efeito é mais evidente e torna-se mais significativo em

soluções com altos teores de carbono, 3000 mg L^{-1} . Após teste estatístico com nível de confiança de 95% (ANOVA) foram observadas diferenças estatísticas significativas para a recuperação de fluoreto nas diferentes concentrações de carbono em solução.

Com o intuito de avaliar se a supressão do sinal observada teve relação com o teor de carbono em solução ou é relativa à diminuição da mobilidade dos íons fluoreto em solução foi feita a calibração do eletrodo com simulação da matriz, utilizando solução de 5000 mg L^{-1} de biftalato de potássio como padrão de carbono orgânico, pois com base na Figura 20 nesta solução a média de recuperação para fluoreto foi da ordem de 92%.

Após a calibração do eletrodo, utilizando a curva de calibração na faixa de $0,25$ a 1 mg L^{-1} de fluoreto em 5000 mg L^{-1} de carbono orgânico, foi feita a leitura do padrão de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e recuperações quantitativas foram observadas para fluoreto, $100 \pm 1\%$. Ainda, foi feita adição de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto nesta solução, totalizando em solução 1 mg L^{-1} de íons fluoreto e o eletrodo respondeu linearmente à este incremento e recuperações quantitativas foram possibilitadas, $99 \pm 2\%$.

Desta forma, é possível concluir com este ensaio que embora a literatura apresente em alguns trabalhos que a problemática a cerca do elevado teor de carbono em solução tenha relação direta ao efeito de apassivação do eletrodo devido ao recobrimento físico da membrana, com base neste experimento fica evidente a necessidade de uma etapa de preparo de amostras eficiente para evitar os problemas relacionados com a mobilidade do íon em solução, ou, como forma de solucionar este problema, efetuar a calibração do eletrodo simulando a matriz da amostra. Cabe ressaltar que para a MIC o teor de carbono orgânico foi menor que 10 mg L^{-1} para todas as amostras estudadas, neste caso a simulação da matriz das amostras para calibração do eletrodo não se faz necessária.

5.3. Determinação de íons fluoreto

A determinação de íons fluoreto nas amostras de biodiesel e cereal foi prosseguida após avaliação dos parâmetros e condições instrumentais do eletrodo íon-seletivo (ISE) e após otimização do método de preparo de amostras. Foi feita a decomposição de aproximadamente 600 mg de biodiesel utilizando-se $150 \pm 15 \text{ mg}$ de lã de quartzo e 750 mg de cereal, ambos envolvidos em fino filme de PE e utilizando

H₂O como solução absorvedora, seguida da determinação de íons fluoreto nas amostras por ISE e os resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados obtidos por ISE para a determinação de fluoreto após a digestão das amostras de biodiesel e cereal por MIC. Os resultados expressos são a média e o desvio padrão para n = 3.

Amostras	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
BS40	<2,81 [*]
BS50	<2,81 [*]
BS60	<2,81 [*]
BS100	<2,81 [*]
Amaranto	<2,43 ^{**}
Arroz	<2,43 ^{**}
Chia	<2,43 ^{**}
Farinha de trigo	4,19 \pm 0,05
Linhaça	<2,43 ^{**}
Quinoa	<2,43 ^{**}
Soja	<2,43 ^{**}

*LD: 600 mg de biodiesel e volume de aferição de 20 mL

**LD: 750 mg de cereais e volume de aferição de 20 mL

Para fins de comparação, foi feita a determinação de fluoreto por IC para a única amostra que foi possível de ser quantificada (farinha de trigo) por ISE. Os resultados obtidos, bem como as avaliações pertinentes serão apresentados a seguir.

5.3.1. Avaliação do uso da IC

Inicialmente foi utilizada como fase móvel uma solução de Na₂CO₃ 3,2 mmol/NaHCO₃ 1,0 mmol. Ao utilizar a coluna Metrosep A supp5 250/4.0 a recomendação do fabricante é que sejam utilizadas soluções com pH entre 3 e 12. Após a decomposição de 750 mg de arroz utilizando água como solução absorvedora foi observado que o pH após a decomposição é <3, conforme apresentado anteriormente.

Desta forma, inicialmente foi feita a determinação de fluoreto por IC utilizando a solução sem ajuste do pH para comparação dos resultados obtidos por ISE. Conforme mostrado na Figura 21, é possível observar que a eficiência de separação do pico é dificultada ao utilizar a solução sem ajuste do pH, podendo estar relacionado com o

baixo pH da amostra, onde os íons fluoreto estão em sua forma complexada e possivelmente a liberação do ânion ocorra lentamente ao entrar em contato com a fase móvel. Foi possível observar que houve alteração no tempo de retenção do analito na coluna cromatográfica em relação ao perfil cromatográfico da solução de referência.

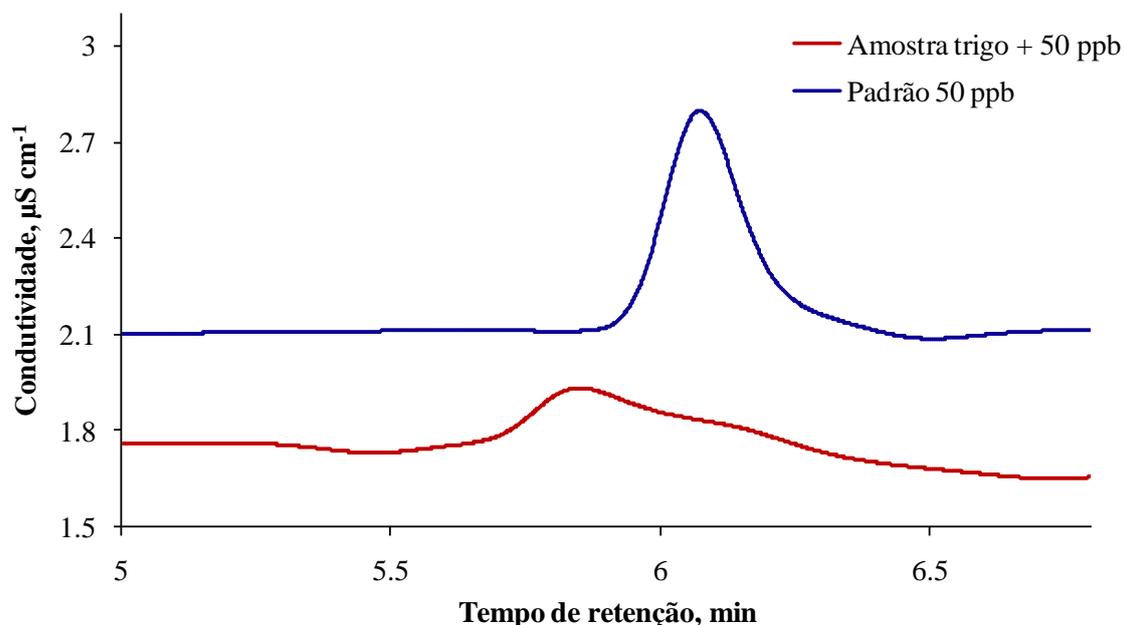


Figura 21. Cromatograma obtido para avaliação do uso da IC para a determinação de fluoreto após MIC de 750 mg de farinha de trigo sem ajuste do pH utilizando água como solução absorvedora.

Desta forma, o estudo do pH adequado para a introdução das amostras no cromatógrafo se fez necessário com o intuito de evitar possíveis danos ao equipamento, e solucionar o problema observado no tempo de retenção do analito. Diferentemente do observado para a solução padrão, foi observado que para amostra houve uma oscilação significativa na linha base após a eluição do fluoreto no tempo de retenção próximo a 6 minutos, o que dificultou a integração do sinal. A análise cromatográfica foi prosseguida após o ajuste do pH da solução na faixa de 4,5 a 7,5 (4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0 e 7,5) e após adição padrão de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de fluoreto. Foi observado que ao utilizar soluções com pH maiores que 7,0 houve uma melhor na eficiência de separação do pico, bem como menor oscilação na linha base, auxiliando assim a correta integração do pico cromatográfico. A Figura 22 mostra o cromatograma das soluções com pH 4,5 e pH 7,5, demonstrando que mesmo com a utilização de solução levemente ácida (pH 4,5) houve uma melhor separação do pico de fluoreto, mas com o ajuste em pH 7,5 foi observada uma completa separação do pico.

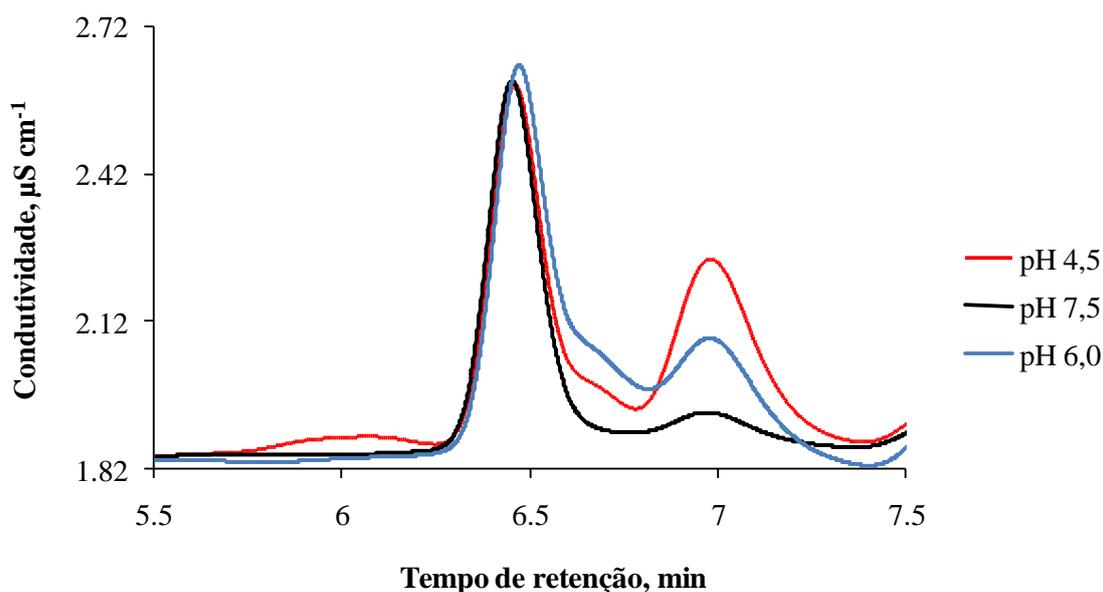


Figura 22. Cromatograma obtido para soluções com diferentes pH para uso da IC após adição de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de fluoreto.

Após os ajustes nas melhores condições foi feita a quantificação de íons fluoreto na amostra de farinha de trigo por IC após decomposição por MIC utilizando H_2O como solução absorvedora e ajuste em pH 7,5. O resultado obtido após decomposição de 750 mg de farinha de trigo e após aferição a 20 mL foi de $4,03 \pm 0,08 \mu\text{g g}^{-1}$ e, após teste estatístico (*t-student*) com nível de confiança de 95% foi possível concluir que os resultados não diferem significativamente dos obtidos quando utilizada a técnica de ISE podendo ser feita a quantificação por ambas as técnicas analíticas.

5.4 Figuras de mérito

No presente trabalho foram avaliadas as seguintes figuras de mérito: Limites de detecção e quantificação, exatidão, precisão e linearidade para o método desenvolvido.

5.4.1. Limites de detecção e quantificação

Tanto o limite de detecção (LD) quanto o limite de quantificação (LQ) foram calculados levando em consideração o desvio padrão (SD) de 10 leituras consecutivas do branco analítico, sendo calculados da seguinte forma: $\text{LD} = 3 \times \text{SD} + \text{média das leituras do branco analítico}$ e $\text{LQ} = 10 \times \text{SD} + \text{média das leituras do branco analítico}$.¹²⁷

Para a determinação de íons fluoreto utilizando ISE após MIC os LDs para as amostras de biodiesel e cereais foram de 2,81 e 2,43 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, e os LQs obtidos foram 6,03 e 5,45 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

A massa de amostra é um parâmetro importante no cálculo do limite de detecção, já era esperado que para as amostras de biodiesel o LD fosse superior ao LD para as amostras de cereais, visto que foi possível digerir até 600 mg de biodiesel, enquanto para os cereais até 750 mg de amostra foi digerida. Na Tabela 12 é possível observar os limites de detecção obtidos neste trabalho para os dois métodos desenvolvidos para posterior determinação de fluoreto por ISE e para outras amostras relacionadas na literatura após decomposição por MIC.

Tabela 12. Comparação entre os limites de detecção obtidos no presente trabalho com a literatura para diferentes tipos de amostras após decomposição por MIC e determinação de fluoreto por ISE e IC ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Amostra	Técnica analítica	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Referência
Plantas medicinais	ISE	0,75	126
Ração animal	IC-CD-MS	1,2	128
Frutos do mar	ISE	1,3	81
Cereais	ISE	2,43	Neste trabalho
Biodiesel	ISE	2,81	Neste trabalho
Nanotubos	ISE	3,4	93
Carvão	ISE	3,5	94
Lápis de olho	IC-CD	4,0	129
Chás	ISE	4,55	125
Ovo em pó	IC-CD-MS	4,9	111

Embora a principal desvantagem da ISE relatada na literatura seja principalmente os altos limites de detecção, é possível observar na Tabela 12 que para algumas técnicas em que geralmente são obtidas melhores sensibilidades, como a cromatografia de íons com detecção por condutividade (IC-CD) ou até mesmo técnicas mais sofisticadas de determinação como a cromatografia de íons acoplada ao espectrômetro de massa com detecção por condutividade (IC-CD-MS), o limite de detecção para fluoreto em alguns casos é superior ao calculado para a ISE, que é uma

técnica de menor custo de aquisição e com maior facilidade de operação e suscetível a menos interferências.

5.4.2. Exatidão

A avaliação da exatidão do método desenvolvido foi feita para as duas matrizes avaliadas, tendo em vista que para o biodiesel foi utilizado o retardante de chama que não foi utilizado para as amostras de cereais.

Sendo assim foi efetuado ensaio de recuperação por adição de analito e embora material de referência certificado que contenha íons fluoreto em biodiesel não esteja disponível comercialmente, foi feita a avaliação com CRM NIST 1635 *Trace Elements in Coal (Subbituminous)* na presença da matriz. Foi feita a opção de utilizar a matriz para simular a temperatura atingida durante a combustão do biodiesel, obtendo desta forma uma avaliação mais próxima do comportamento de decomposição do combustível.

Para a decomposição do CRM foi utilizado invólucro de PE, onde foram adicionados 150 mg de lã de quartzo, o CRM em forma de comprimido que foi envolvido na lã e após foi adicionado 300 mg de biodiesel para a avaliação. Para o ensaio de recuperação foram utilizados 500 mg de biodiesel e 150 mg de lã de quartzo e após adição padrão.

Para a avaliação da exatidão do método desenvolvido para decomposição de cereais foi feito o ensaio de recuperação por adição de analito utilizando 700 mg de amostra e análise do material de referência certificado CRM NIST 1635 *Trace Elements in Coal (Subbituminous)* devido à indisponibilidade de CRM que contenha íons fluoreto em cereal no laboratório. Desta forma, a avaliação foi prosseguida utilizando CRM envolvido em fino filme de PE e após foi submetido ao mesmo programa de aquecimento apresentado para as amostras de cereais. Os resultados obtidos por ISE, tanto para o CRM quanto para a adição de analito no procedimento de decomposição do biodiesel e do cereal são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados obtidos por ISE para avaliação da exatidão após decomposição do CRM NIST 1635 e após o ensaio de recuperação por adição de analito para ambas as matrizes avaliadas. Os resultados expressos são a média e o desvio padrão para n=3.

	Valor certificado $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor encontrado $\mu\text{g g}^{-1}$	
		Biodiesel	Cereais
CRM	$25,9 \pm 3,3$	$28,6 \pm 0,8$	$24,7 \pm 0,3$
		Recuperação %	
		Biodiesel	Cereais
Adição padrão		96 ± 1	101 ± 2

O resultado obtido para o CRM NIST 1635 avaliado após a MIC para ambas as matrizes não apresentou diferença estatística significativa de acordo com o valor certificado após avaliação estatística (*t-student*) com nível de confiança de 95%. A recuperação obtida no ensaio de adição de analito foi quantitativa para os dois métodos. Os resultados obtidos na análise do CRM e no teste de recuperação demonstram a exatidão do método proposto.

5.4.3. Linearidade

A avaliação da linearidade do método foi feita a partir da avaliação da associação linear entre as variáveis por meio do coeficiente de correlação (R), calculado a partir do coeficiente de determinação (R^2). Seguindo os parâmetros da ANVISA no RDC N° 166 de 2017, o mínimo valor aceito para o coeficiente de correlação R o valor de 0,990. Foi obtida boa linearidade para o método, onde o R obtido a partir da curva de calibração do eletrodo foi de 0,999 para o método desenvolvido.

6. Conclusões

A combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado se mostrou um método adequado para a decomposição de biodiesel e cereais para posterior determinação de íons fluoreto por ISE e IC, onde massas de amostras relativamente altas foram empregadas (> 500 mg). O teor de carbono residual foi inferior a 1%, demonstrando a eficiência de decomposição do método.

Cabe destacar que a utilização da MIC em combustíveis, como o biodiesel, ainda é pouco explorada na literatura, desta forma foram avaliados alguns materiais como retardantes de chama com o intuito de reduzir o contato da amostra com a atmosfera rica em oxigênio gasoso, onde os frascos foram pressurizados com 20 bar de O₂. Lã de vidro, lã de quartzo e grafite foram avaliados como retardantes de chama, onde a escolha do material adequado se tornou dificultosa devido à contaminação destes materiais com fluoreto. Ao término do estudo foi escolhida lã de quartzo para os ensaios posteriores, onde foi possível decompor até 600 mg de biodiesel com auxílio de 150 mg de lã de quartzo e invólucro de PE.

Para a decomposição dos cereais foi observado que utilizando a MIC na forma convencional, onde as amostras são confeccionadas em forma de pastilhas, ocorreu perda de até 12% de massa devido ao alto teor de lipídeos presente em alguns cereais, como linhaça e chia. Desta forma foi utilizado invólucro de PE, assegurando desta forma a representatividade da amostra. Foi possível decompor até 750 mg de amaranço, arroz, chia, farinha de trigo, linhaça, quinoa e soja utilizando a MIC.

Foram obtidas recuperações quantitativas para todas as soluções absorvedoras utilizadas (H₂O, TAFIT, (NH₄)₂CO₃ e NH₄OH), entretanto, a fim de reduzir o consumo de reagentes químicos, reduzindo desta forma a geração de resíduos, H₂O foi escolhida como solução absorvedora para determinação de fluoreto por ISE. Para a utilização da IC foi observado que um simples ajuste do pH se faz necessário devido a faixa ideal para utilização ser entre 3 e 12 e o pH após a decomposição estar em torno de 2, evitando problemas na resolução da análise, bem como possíveis danos ao equipamento.

Com base no estudo da utilização da MW-AD utilizando ácido nítrico para decomposição de arroz e após ensaio de adição de analito, foi possível concluir que o uso de soluções ácidas para a decomposição de amostras e subsequente determinação de íons fluoreto é viável, sendo necessária uma etapa de neutralização da solução antes da

etapa quantitativa, onde recuperações quantitativas foram observadas após ensaio de adição de analito em dois níveis.

A utilização dos métodos de extração, embora simples, mostraram-se morosos (superior a 60 minutos) e com elevado consumo de reagentes, além de apresentarem elevados teores de carbono orgânico em solução. A MIC se mostrou uma técnica mais rápida de preparo de amostras, onde 25 minutos foram requeridos para a decomposição de até 8 amostras simultaneamente, considerando 5 minutos de aquecimento (combustão + etapa de refluxo) e 20 minutos de arrefecimento.

Ainda, os resultados obtidos para avaliação da exatidão do método proposto não foram estatisticamente diferentes após teste t-student com nível de confiança de 95% com os valores certificados para o CRM NIST 1635 e recuperações quantitativas foram possibilitadas após ensaio de recuperação de analito. Desta forma, com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que o método proposto é adequada para decomposição de biodiesel e cereais para a subsequente determinação de fluoreto por ISE e IC.

7. Referências bibliográficas

1. ASTM D3761-10, Standard Test Method for Total Fluorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method, *ASTM International*, **2010**.
2. ASTM D5987-96, Standard Test Method for Total Fluorine in Coal and Coke by Pyrohydrolytic Extraction and Ion Selective Electrode or Ion Chromatograph Methods, *ASTM International*, **2015**.
3. ASTM D7359-18, Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection, *ASTM International*, **2018**.
4. ASTM D7994-17, Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine, and Sulfur in Liquid Petroleum Gas (LPG) by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion Followed by Ion Chromatography Detection, *ASTM International*, **2017**.
5. AOAC. Association of Official Agricultural, *Official Methods of Analysis of Association of Official Agricultural Chemists International*, **2012**, 19, 63.
6. CNPE, Conselho Nacional de Política Energética. Resolução n. 16, **2018**
7. Farooqi, A.; Masuda, H.; Firdous, N. Toxic fluoride and arsenic contaminated groundwater in the Lahore and Kasur districts, Punjab, Pakistan and possible contaminant sources, *Environ. Pollut.*, **2007**, 145, 839
8. Bharadwaj, A. V. S. L. S.; Niju, S.; Begum, K. M. M. Optimization and modeling of biodiesel production using fluorite as a heterogeneous catalyst. *Energy Sources Part A*, **2019**, 41, 1862.
9. Nash, L. J. Improvements in the Determination of Fluorine in Fuel and Lubricants by Oxidative Combustion and Ion-Selective Electrode Detection. *J. ASTM Int.*, **2005**, 2, 1.
10. Otten, J. J.; Hellwig, J. P.; Meyers, L. D. Dietary Reference Intakes: The Essential Guide to Nutrient Requirements, *Institute of Medicine of the National Academies*, **2006**, 312.
11. Agalakova, N. I.; Gusev, G. P. Molecular mechanisms of cytotoxicity and apoptosis induced by inorganic fluoride, *ISRN Cell Biol.*, **2012**, 2012, 1.
12. Cerveira, C.; Hermann, P. R. S.; Pereira, J. S. F.; Pozebon, D.; Mesko, M. F.; Moraes, D. P. Evaluation of microwave-assisted ultraviolet digestion method for rice and wheat for subsequent spectrometric determination of As, Cd, Hg and Pb. *J Food Compos. Anal.*, **2020**, 92, 103585.

13. Souza, J. P.; Cerveira, C.; Miceli, T. M.; Moraes, D. P.; Mesko, M. F.; Pereira, J. S. Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg and Pb determination by AAS-based techniques. *Food Chem.*, **2020**, 126715.
14. Flores, E. M.; Barin, J. S.; Mesko, M. F.; Knapp, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications. *Spectrochim. Acta Part B*, **2007**, 62, 1051
15. Singh, G.; Kumari, B.; Sinam, G.; Kumar, N.; Mallick, S. Fluoride distribution and contamination in the water, soil and plants continuum and its remedial technologies, an Indian perspective—a review, *Environ. Pollut.*, **2018**, 239, 95.
16. Fawell, J.; Bailey, K.; Chilton, J.; Dahi, E.; Magara, Y. Fluoride in drinking-water, *World Health Organization*, **2006**, IWA Publishing, UK.
17. Kimambo, V.; Bhattacharya, P.; Mtaló, F.; Mtamba, J.; Ahmad, A. Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – State of the art, *Groundwater Sustainable Dev.*, **2019**, 9, 100223.
18. Ramteke, L. P.; Sahayam, A. C.; Ghosh, A.; Rambabu, U.; Reddy, M. R. P.; Popat, K. M.; Rebarry, B.; Kubavat, D.; Marathe, K. V.; Ghosh, P. K. Study of fluoride content in some commercial phosphate fertilizers, *J. Fluorine Chem.*, **2018**, 210, 149.
19. WHO, World Health Organization, IPCS, **2002**. Fluorides Environmental Health criteria 227. Acessado em: <www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc227.htm>
20. Vithanage, M.; Bhattacharya, P.; Fluoride in drinking water: health effects and remediation. *CO₂ Sequestration, Biofuels and Depollution*, Springer, **2015**, 5, 105.
21. WHO, World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, **2011**, 38, 104.
22. Chen, J.; Liu, G.; Kang, Y.; Wu, B.; Sun, R.; Zhou, C.; Wu, D. Coal utilization in China: environmental impacts and human health, *Environ. Geochem. Health*, **2014**, 36, 735.
23. Finkelman, R. B.; Tian, L. The health impacts of coal use in China, *Int. Geol. Rev.*, **2018**, 60, 579.
24. Li, R. B.; Tan, J. W.; Wang, W. Y. Discussion on fluorosis induced by foodstuff in Guizhou Province, *Chin. J. Med.*, **1982**, 62,425.
25. Wu, D.; Zheng, B.; Tang, X.; Li, S.; Wang, B.; Wang, M. Fluorine in Chinese coals, *Fluoride*, **2004**, 37, 125.
26. Kabata-Pendias, A. Trace elements in soils and plants, CRC press, **2010**.

27. Ruan, J.; Ma, L.; Shi, Y.; Han, W. The impact of pH and calcium on the uptake of fluoride by tea plants (*Camellia sinensis* L.), *Ann. Bot.*, **2004**, 93, 97.
28. Kumar, S.; Singh, M. Effect of fluoride contaminated irrigation water on eco-physiology, biomass and yield in *Gossypium hirsutum* L, *Trop. Plant. Res.*, **2015**, 2, 134.
29. Mondal, N. K. Effect of fluoride on photosynthesis, growth and accumulation of four widely cultivated rice (*Oryza sativa* L.) varieties in India, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2017**, 144, 36
30. García-Montalvo, E. A.; Reyes-Pérez, H.; Del Razo, L. M. Fluoride exposure impairs glucose tolerance via decreased insulin expression and oxidative stress, *Toxicol.*, **2009**, 263, 75.
31. Menoyo, I.; Puche, R. C.; & Rigalli, A. Fluoride-induced resistance to insulin in the rat, *Fluoride*, **2008**, 41, 260.
32. Perumal, E.; Paul, V., Govindarajan, V., Panneerselvam, L. A brief review on experimental fluorosis, *Toxicol. Lett.*, **2013**, 223, 236.
33. Nayak, B.; Roy, M. M.; Das B.; Pal, A., Sengupta, M. K., Prasad, S., Chakraborti, D. Health effects of groundwater fluoride contamination. *Clin. Toxicol.*, **2009**, 47, 292.
34. Liu, L.; Wang, M.; Li, Y.; Liu, H.; Hou, C.; Zeng, Q.; Li, P.; Zhao, Q.; Dong, L.; Yu, X.; Liu, L.; Zhang, S.; Wang, A. Low-to-moderate fluoride exposure in relation to overweight and obesity among school-age children in China, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2019**, 183, 109558
35. Xiong, X.; Liu, J.; He, W.; Xia, T.; He, P.; Chen, X.; Yang, K.; Wang, A. Dose-effect relationship between drinking water fluoride levels and damage to liver and kidney functions in children. *Environ. Res.*, **2007**, 103, 112.
36. Khairnar, M. R.; Dodamani, A. S.; Jadhav, H. C.; Naik, R. G.; Deshmukh, M. A. Mitigation of fluorosis-a review, *J. Clin. Diagn. Res.*, **2015**, 9, ZE05.
37. Barbier, O.; Arreola-Mendoza, L.; Del Razo, L. M. Molecular mechanisms of fluoride toxicity, *Chem. Biol. Interact.*, **2010**, 188, 319.
38. Pollitt, K. J. G.; Chhan, D.; Rais, K.; Pan, K.; Wallace, J. S. Biodiesel fuels: A greener diesel? A review from a health perspective, *Sci. Total Environ*, **2019**, 688, 1036.
39. Gürü, M.; Keskin, A.; Evaluation of biodiesel production, engine performance, and emissions. *J. Electron. Mater.*, **2016**, 45, 3882.

40. Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; Badruddin, I. A.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Mekhilef, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2012**, 16, 2070.
41. ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. n° 31. DOU 15 de outubro de **2009**
42. ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. n° 45. DOU 26 de agosto de **2014**.
43. Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2006**, 10, 248.
44. Shan, R.; Lu, L.; Shi, Y.; Yuan, H.; Shi, J. Catalysts from renewable resources for biodiesel production, *Energy Convers. Manage.*, **2018**, 178, 277.
45. Knothe, G. History of vegetable oil-based diesel fuels, In: The biodiesel handbook. *AOCS Press*, **2010**, 5.
46. Gebremariam, S. N.; Marchetti, J. M. Economics of biodiesel production, *Energy Convers. Manage.*, **2018**, 168, 74.
47. EN, BS EN 14538 Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP OES). European Standards, **2006**.
48. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15556 Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica. **2008**.
49. Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels - A review, *Talanta*, **2007**, 73, 1.
50. Knothe, G.; Steidley, K.R. The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition, *Fuel Process. Technol.*, **2018**. 177, 75.
51. Ma, F.; Hanna, M.A. Biodiesel production: a review, *Bioresour. Technol.*, **1999**, 70, 1.
52. Thomas, J.; Gluskoter, H. J. Determination of fluoride in coal with the fluoride ion-selective electrode, *Anal. Chem.*, **1974**, 46, 1321.
53. Khodadadi, M. R.; Malpartida, I.; Tsang, C. W.; Lin, C. S. K.; Len, C. Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil, *Mol. Catal.*, **2020**, 494, 111128.

54. Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Rev. Virt. Quim.*, **2011**, 3, 385.
55. Wen, L.; Wang, Y.; Lu, D.; Hu, S.; Han, H. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil, *Fuel*, **2010**, 89, 2267.
56. Wang, Y.; Hu, S. Y.; Guan, Y. P.; Wen, L. B.; Han, H. Y. Preparation of mesoporous nanosized KF/CaO–MgO catalyst and its application for biodiesel production by transesterification, *Catal. Lett.*, **2009**, 131, 574.
57. Fatimah, I.; Rubiyanto, D.; Nugraha, J. Preparation, characterization, and modelling activity of potassium fluoride modified hydrotalcite for microwave assisted biodiesel conversion, *Sustainable Chem. Pharm.*, **2018**, 8, 63.
58. Martins, M. I.; Pires, R. F.; Alves, M. J.; Hori, C. E.; Reis, M. H. M.; Cardoso, V. L. Transesterification of soybean oil for biodiesel production using hydrotalcite as basic catalyst. *Chem. Eng. Trans.*, **2013**, 32, 817.
59. Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Silva, J. P. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação, *Quim. Nova*, **2012**, 35, 728.
60. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, n° 357. DOU 18 de março de **2005**.
61. FAO, Food and Agriculture Organization, *OECD/FAO. Perspectivas Agrícolas 2015-2024*. **2015**. <<http://www.fao.org/3/a-i4761o.pdf>> Acesso em 5 de agosto de 2020.
62. ONU, Organização das Nações Unidas, *World Population Prospects*, **2019**. <https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf> Acesso em 5 de agosto de 2020
63. Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/>> Acesso em 5 de agosto de 2020.
64. WHO, World Health Organization, *WHO Technical Report Series. Diet, Nutrition and the Prevention of chronic diseases*, **2003**.
65. Adebawale, T. O.; Yao, K.; Oso, A. O. Major cereal carbohydrates in relation to intestinal health of monogastric animals: A review. *Anim. Nutr.*, **2019**, 5, 331.
66. McKevith, B. Nutritional aspects of cereals. *Nutr. Bulletin*, Wiley Online Library, **2004**, 29, 111.
67. Olsen, O. A. Nuclear endosperm development in cereals and *Arabidopsis thaliana*. *The Plant Cell*, **2004**, 16, S214.
68. Cheung, P. C. K.; Mehta, B. M. *Handbook of food chemistry*, Springer, **2015**, 10.

69. FAO, Food and Agriculture Organization, Rural and infrastructure, agro industries, **2011**. < <http://www.fao.org/statistics/en/>> Acesso em 05 de agosto de 2020
70. La Guardia, M. D.; Garrigues, S. *Handbook of Mineral Elements in Food*, John Wiley & Sons, **2015**, 23
71. Janssen, F.; Pauly, A.; Rombouts, I.; Jansens, K. J.; Deleu, L. J.; Delcour, J. A. Proteins of amaranth (*Amaranthus* spp.), buckwheat (*Fagopyrum* spp.), and quinoa (*Chenopodium* spp.): a food science and technology perspective, *Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf.*, **2017**, 16, 39.
72. Saldívar, S. O. S.; Hernández, D. S. Dietary Fiber in Cereals, Legumes, Pseudocereals and Other Seeds, *Sci. Technol. Fibers Food Syst.*, Springer, **2020**, 5, 87.
73. Weerasooriyagedara, M.; Ashiq, A.; Rajapaksha, A. U.; Wanigathunge, R. P.; Agarwal, T.; Magana-Arachchi, D.; Vithanage, M. Phytoremediation of fluoride from the environmental matrices: A review on its application strategies, *Groundwater Sustainable Dev.*, **2020**, 10, 100349.
74. Sharma, R.; Kaur, R. Insights into fluoride-induced oxidative stress and antioxidant defences in plants. *Acta Physiol. Plant.*, **2018**, 40, 181.
75. Cooke, J. A.; Johnson, M. S.; Davison, A. W. Determination of fluoride in vegetation: A review of modern techniques, *Environ. Pollut.*, **1976**, 11, 257.
76. Wang, Q.; Makishima, A.; Nakamura, E. Determination of Fluorine and Chlorine by Pyrohydrolysis and Ion Chromatography: Comparison with Alkaline Fusion Digestion and Ion Chromatography, *Geostand. Geoanalytical Res.*, **2010**, 34, 175.
77. Taflik, T.; Duarte, F. A.; Antes, F. G.; Paniz, J. N. G.; Flores, É. M. M.; Dressler, V. L. Determination of bromine, fluorine and iodine in mineral supplements using pyrohydrolysis for sample preparation, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2012**, 23, 488.
78. Lee, J.; An, J.; Yoon, H.O. Determination of fluorine contents in plant samples by means of facilitated extraction with enzyme, *Talanta*, **2015**, 132, 648.
79. Zhang, H.; Zhao, T.; Wang, J.; Qu, X.; Chen, W.; Han, Y. Determination of Fluorine, Chlorine and Bromine in Household Products by means of Oxygen Bomb Combustion and Ion Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **2013**, 51, 65.
80. Malde, M.K.; Bjorvatn, K.; Julshamn, K. Determination of fluoride in food by the use of alkali fusion and fluoride ion-selective electrode. *Food Chem.*, **2001**, 73, 373.
81. Picoloto, R. S.; Enders, M. S.; Doneda, M.; Iop, G. D.; Duarte, F. A.; Barin, J. S.; Krug, J. F.; Flores, E. M. An in situ pre-concentration method for fluorine determination

based on successive digestions by microwave-induced combustion, *Talanta*, **2019**, 194, 314

82. Moszynski, Z. K. A. The bomb method for the determination of sulphur and chlorine in coal. *J. Appl. Chem.*, **1955**, 5, 467.

83. Rocha, R. A.; Rojas, D.; Clemente, M. J.; Ruiz, A.; Devesa, V.; Vélez, D. Quantification of fluoride in food by microwave acid digestion and fluoride ion-selective electrode. *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 61, 10708.

84. Duarte, F. A.; Oliveira, P. V.; Nogueira, A. R. A. Microwave-assisted extraction. In: Flores E. M. M., ed. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*. Amsterdam: Elsevier, **2014**, 231

85. Sánchez, R.; Todolí, J. L.; Lienemann, C. P.; Mermet, J. M. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: a critical review, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2013**, 88, 104.

86. Grindlay, G.; Mora, J.; Loos-Vollebregt, M.; Vanhaecke, F. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B.*, **2013**, 86, 42.

87. Koryta, J.; Stulik, K. In: *Ion-selective electrodes*, Cambridge University Press; **1983**, 89.

88. Dimeski, G.; Badrick, T.; St John, A. Ion selective electrodes (ISEs) and interferences - a review, *Clin. Chim. Acta*, **2010**, 411, 309.

89. Dugo, G.; Pellicano, T. M.; La Pera, L.; Turco, V. L.; Tamborrino, A.; Clodoveo, M. L. Determination of inorganic anions in commercial seed oils and in virgin olive oils produced from de-stoned olives and traditional extraction methods, using suppressed ion exchange chromatography (IEC), *Food Chem.*, **2007**, 102, 599.

90. Mello, P. A.; Barin, J. S.; Duarte, F. A.; Bizzi, C. A.; Diehl, L. O.; Muller, E. I.; Flores, E. M. Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405, 7615.

91. Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Flores, É. L.; Paniz, J. N.; Flores, É. M. Determination of fluoride in coal using pyrohydrolysis for analyte separation, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 334.

92. Antes, F. G.; Duarte, F. A.; Flores, É. L.; Paniz, J. N. G.; Flores, É. M.; Dressler, V. L. Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro, *Quim. Nova*, **2010**, 33, 1130.

93. 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, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, 25, 1268
94. Flores, E. M.; Mesko, M. F.; Moraes, D. P.; Pereira, J. S.; Mello, P. A.; Barin, J. S.; Knapp, G. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 1865.
95. Pereira, R. M.; Costa, V. C.; Hartwig, C. A.; Picoloto, R. S.; Flores, E. M.; Duarte, F. A.; Mesko, M. F. Feasibility of halogen determination in noncombustible inorganic matrices by ion chromatography after a novel volatilization method using microwave-induced combustion. *Talanta*, **2016**. 147, 76.
96. Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; Mesko, M. F.; Mello, P. A.; Pereira, J. S. F. Microwave-Induced Combustion. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, **2014**, 5, 143.
97. Pereira, J. S.; Mello, P. A.; Moraes, D. P.; Duarte, F. A.; Dressler, V. L.; Knapp, G.; Flores, E. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochim. Acta Part B*, **2009**, 64, 554.
98. Pereira, J. S.; Moraes, D. P.; Antes, F. G.; Diehl, L. O.; Santos, M. F.; Guimarães, R. C.; Fonseca, T. C. O.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion, *Microchem. J.*, **2010**, 96, 4.
99. Cruz, S. M.; Tirk, P.; Dalla Nora, F. M.; Schmidt, L.; Wiltsche, H.; Bizzi, C. A.; Knapp, G.; Flores, E. M. Feasibility of sulfur determination in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion using flame retardant, *Fuel*, **2015**, 160, 108.
100. Dalla Nora, F. M.; Cruz, S. M.; Giesbrecht, C. K.; Knapp, G.; Wiltsche, H.; Bizzi, C. A.; Barin, J. S.; Flores, E. M. A new approach for the digestion of diesel oil by microwave-induced combustion and determination of inorganic impurities by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**. 32, 408.
101. Mesko, M. F.; Costa, V. C.; Silva, J. S.; Scaglioni, P. T.; Frohlich, A. C.; Duarte, F. A.; Flores, E. M. A Novel Method for Chlorine and Sulfur Determination in Gluten-Free and Gluten-Containing Edible Flours from Different Raw Materials and Countries, *Food Anal. Methods*, **2020**, 13, 1799.

102. Rondan, F. S.; Hartwig, C. A.; Novo, D. L.; Moraes, D. P.; Cruz, S. M.; Mello, P. A.; Mesko, M. F. Ultra-trace determination of bromine and iodine in rice by ICP-MS after microwave-induced combustion. *J. Food Compos. Anal.*, **2018**, 66, 199.
103. Flores, E. M.; Mello, P. A.; Krzyzaniak, S. R.; Cauduro, V. H.; Picoloto, R. S. Challenges and trends for halogen determination by inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2020**, e8727.
104. Frant, M. S.; Ross, J. W. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, *Sci.*, **1966**, 154, 1553.
105. Frant, M.; Ross, J. W. Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies. *Anal. Chem.*, **1968**, 40, 1169.
106. Dovidauskas, S.; Okada, I. A.; Okada, M. M.; de Cássia, R. Determinação de fluoreto em baixas concentrações: validação de método com eletrodo íon seletivo para análise da água utilizada na preparação de soluções de diálise, *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, **2015**, 74, 347.
107. Maj-Żurawska, M.; Hulanicki, A. Ion-selective electrodes | Food applications. *Encycl. Anal. Sci.*, **2013**, 226.
108. Meyer, V. R. Practical high-performance liquid chromatography, John Wiley & Sons, **2010**.
109. Saari-Nordhaus, R.; Anderson Jr, J. M. Recent advances in ion chromatography suppressor improve anion separation and detection, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 956, 15.
110. Buldini, P. L.; Cavalli, S.; Trifirò, A. State-of-the-art ion chromatographic determination of inorganic ions in food, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 789, 529.
111. Mesko, M. F.; Toralles, I. G.; Coelho Jr, G. S.; Rondan, F. S.; Costa, V. C.; Hartwig, C. A.; Scaglioni, P. T. Ion chromatography coupled to mass spectrometry as a powerful technique for halogens and sulfur determination in egg powder and its fractions, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2020**, 34, e8775.
112. Lopez-Ruiz, B. Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, **2000**, 881, 607.
113. Kontozova-Deutsch, V.; Deutsch, F.; Bencs, L.; Krata, A.; Van Grieken, R.; Wael, K. Optimization of the ion chromatographic quantification of airborne fluoride, acetate and formate in the Metropolitan Museum of Art, New York. *Talanta*, **2011**, 86, 372.
114. IAL. Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo-SP: *Inst. Adolfo Lutz*, **2008**, 83.

115. Silveira, E. L. C.; Caland, L. B.; Tubino, M. Simultaneous quantitative analysis of the acetate, formate, chloride, phosphate and sulfate anions in biodiesel by ion chromatography, *Fuel*, **2014**, 124, 97.
116. Barbosa, J. T. P.; Santos, C. M. M.; Santos, B., L.; Lyra, F. H.; David, J. M.; Korn, M. D. G. A.; Flores, E. M. M. Bromine, chlorine, and iodine determination in soybean and its products by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion, *Food Anal. Methods*, **2013**, 6, 1065.
117. Pereira, L. S. F.; Pedrotti, M. F.; Enders, M. S. P.; Albers, C. N.; Pereira, J. S. F.; Flores, E. M. M. Multitechnique determination of halogens in soil after selective volatilization using microwave-induced combustion, *Anal. Chem.*, **2017**, 89, 980.
118. Pereira, J. S.; Diehl, L. O.; Duarte, F. A.; Santos, M. F.; Guimarães, R. C.; Dressler, V. L.; Flores, É. M. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1213, 249
119. Schmidt, L.; Bizzi, C. A.; Rosa, F. C.; Cruz, S. M.; Barin, J. S.; Flores, E. M. Microwave-induced combustion: towards a robust and predictable sample preparation method. *New Journal of Chemistry*, **41**, **2017**, 6902.
120. Zaikov, G. E.; Lomakin, S. M. Polymeric flame retardants: problems and decisions, *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. William Andrew Publishing, **2005**, 243.
121. McGillivray, R.; Woodger, S. C. The application of the oxygen-flask combustion technique to the determination of trace amounts of chlorine and sulphur in organic compounds. *The Analyst*, *91(1087)*, **1966**, 611
122. Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; Knapp, G. Trends in sample preparation using combustion techniques, in: Arruda, M.A.Z. (Ed.), *Trends in sample preparation*, Nova Sci., New York, **2006**, 72.
123. Cruz, S. M.; Schmidt, L.; Dalla Nora, F. M.; Pedrotti, M. F.; Bizzi, C. A.; Barin, J. S.; Flores, E. M. Microwave-induced combustion method for the determination of trace and ultratrace *element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS*. *Microchem. J.*, **2015**, 123, 28.
124. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação. **2004**.
125. Šucman, E.; Bednář, J. Determination of fluoride in plant material using microwave induced oxygen combustion. *Czech J. Food Sci.*, **2012**, 30, 438.

126. Mendes, A. L. G.; Nascimento, M. S.; Picoloto, R. S.; Flores, E. M.; Mello, P. A. A sample preparation method for fluoride detection by potentiometry with ion-selective electrode in medicinal plants, *J. Fluorine Chem.*, **2020**, 231, 109459.
127. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford **1997**,2.
128. Mello, J. E.; Novo, D. L. R.; Junior, G. S. C.; Scaglioni, P. T.; Mesko, M. F. A green analytical method for the multielemental determination of halogens and sulfur in pet food, *Food Anal. Methods*, **2020**, 13, 131.
129. Mesko, M. F.; Costa, V. C.; Pereira, R. M.; Hartwig, C. A. Chlorine and fluorine determination in eye-pencil: development of an eco-friendly sample preparation method for ion chromatography analysis. *J. Bra. Chem. Soc.*, **2019**, 30, 2191.