

VOLATILIZAÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS: UMA ALTERNATIVA AO PREPARO DE AMOSTRAS DE CIMENTO PORTLAND PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE CLORO POR POTENCIOMETRIA COM ELETRODO ÍON SELETIVO

RODRIGO MENDES PEREIRA¹; CARLA DE ANDRADE HARTWIG¹; DIOGO LA ROSA NOVO¹; THAÍS MAZZETTI¹; ROCHELE SOGARI PICOLOTO²; MÁRCIA FOSTER MESKO¹

¹ Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas - rodrigo.mprs@yahoo.com.br; marciamesko@yahoo.com.br

² Núcleo de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

1. INTRODUÇÃO

O grande crescimento de obras de infraestrutura no Brasil e em muitos outros países tem sido notável nos últimos anos. A partir disto, observou-se um aumento na produção de cimento Portland – principal material usado na construção civil, sendo de suma importância a investigação acerca da qualidade (propriedades físicas e químicas) desse material.

No processo de produção do cimento Portland diversos compostos químicos são utilizados para conferir características específicas a esses materiais, de modo a tornar o cimento uma fonte de íons ao concreto, visto que os íons incorporados permanecem no produto final. Um exemplo disso é a adição de cloreto de cálcio para o controle do “tempo de pega” e endurecimento do cimento, resultando na presença de íons Cl^- , os quais são conhecidos por promover patologias agressivas às estruturas de aço do concreto armado (POZNIC et al. 1999; FELEKOGLU et al., 2006). O efeito maléfico dos íons Cl^- a essas estruturas baseia-se, resumidamente, em um processo contínuo de corrosão que acaba gerando produtos expansivos que causam a fragmentação do concreto, deixando as estruturas metálicas expostas ao ar e à umidade, potencializando a sua deterioração (DUARTE, et al. 2013). Além disso, apesar de não existir legislação referente ao limite de Cl^- em cimento Portland no âmbito nacional, as normas EN 197-1:2000 do European Committee for Standardization (CEN) e a BSI 12:1991 da British Standards (BS) limitam o teor de Cl^- em todos os tipos de cimentos em 0,1% em massa. Portanto, torna-se de grande relevância o conhecimento da concentração de Cl^- em todos os constituintes do concreto, sobretudo no cimento.

A principal dificuldade com relação à quantificação de Cl^- em amostras de cimento está relacionada com a difícil decomposição da matriz da amostra. Na literatura, a determinação de Cl^- em cimento é relatada após preparo das amostras por pirolíse, pirólise ou extração em meio ácido (DUARTE et al. 2013; NOGUCHI et al., 2009; ASTM, 2013). Entretanto, tratam-se de métodos morosos e propensos à contaminação, tendo em vista que necessitam do uso de muitos reagentes e apresentam muitas etapas.

Neste contexto, torna-se atrativa a investigação da volatilização de Cl^- em cimento através da Combustão Iniciada por Micro-ondas (MIC), com subsequente determinação por Potenciometria com Eletrodo Íon Seletivo (ISE). Cabe enfatizar que o uso da MIC para o preparo de amostras com elevados teores de constituintes inorgânicos é bastante recente e, baseia-se na volatilização dos analitos através do aquecimento da porção inorgânica da amostra, promovida pela queima da fração orgânica, acompanhada ou não por um auxiliar de volatilização (PICOLOTO et al.,

2012; PICOLOTO et al., 2013). Com isso, tem-se a vantagem da separação da maior parte dos constituintes da matriz do analito com a consequente minimização de interferências durante a medição. Além disso, a ISE é uma técnica simples, de baixo custo quando comparada a outras técnicas instrumentais e que apresenta boa sensibilidade para a detecção de cloretos.

Tendo em vista o que foi exposto e que a volatilização por MIC não foi aplicada para amostras totalmente inorgânicas como o cimento, o presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um novo método para a determinação de cloro por ISE em cimento Portland após a volatilização por MIC.

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas 3 amostras de cimento Portland, pertencentes à duas marcas. Essas amostras foram obtidas em áreas de construção situadas no município de Pelotas e foram, primeiramente, secas em estufa (Modelo 400/2ND, DeLeo, Brasil) a uma temperatura de 100 ± 5 °C até a obtenção de massa constante e, então, acondicionadas em frascos de polietileno, previamente descontaminados com HNO_3 10% (v/v), para posterior análise.

Uma amostra foi escolhida aleatoriamente para a otimização de alguns parâmetros relativos ao desenvolvimento do método. Inicialmente, a massa de amostra (50 - 300 mg) foi misturada a massa de celulose microcristalina (100 - 500 mg) utilizada como auxiliar de volatilização. Em seguida, preparadas para a introdução no sistema de duas formas: envoltas por filmes de polietileno ou na forma de comprimidos. Posteriormente, as amostras foram dispostas sobre um suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 μl de solução de NH_4NO_3 6 mol l^{-1} . Esse suporte foi colocado dentro de um frasco de quartzo previamente preenchido com 6 ml de água ultrapura, utilizada como solução absorvedora. Por fim, os frascos foram fechados, fixados ao rotor, pressurizados com 20 bar de O_2 durante 50 segundos e submetidos ao procedimento de volatilização por MIC em um forno micro-ondas (Multiwave 3000®, Anton Paar, Áustria) sob um programa de irradiação pré-avaliado (1400 W/50 s; 0 W/1 min; 1400 W/5 min; 0 W/20 min). Após a aplicação do método de volatilização por MIC, as soluções obtidas foram transferidas para vidrarias volumétricas de 50 ml e avolumadas com água ultrapura.

A determinação de Cl foi realizada em um potenciômetro (HI 3222-01, Hanna, EUA) com eletrodo íon seletivo (HI 4107, Hanna, EUA). Para a determinação foi necessário a utilização de solução tampão de acetato de amônio (pH = 4,75) e de uma solução de ajuste da força iônica para eletrodos de haletos (HI 4000-00, Hanna, EUA). Com o intuito de comparação dos resultados obtidos por ISE, a concentração de Cl também foi determinada em um cromatógrafo de íons (861 advanced compact IC, Metrohm, Suíça).

Após a escolha das condições mais adequadas para a volatilização de Cl por MIC, o material de referência CRM-FLX 101 (*Cement*), que apresenta a concentração para Cl informada (500 mg kg^{-1}), foi submetido as mesmas condições da amostra para avaliar a exatidão do método proposto. Além disso, o método oficial para a determinação de cloretos solúveis em meio ácido em cimento Portland, C114-13 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) também foi avaliado. Posteriormente, o método foi aplicado para as demais amostras de cimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diversos estudos foram realizados com o intuito de propiciar as melhores condições para a volatilização de Cl por MIC, a partir da amostra de cimento Portland. O estudo da relação massa de amostra/massa auxiliar de volatilização (utilizada com intuito de gerar maior quantidade de energia para a liberação do analito da matriz) foi de suma importância, pois dependendo da proporção utilizada, variações consideráveis na volatilização do analito foram observadas. Assim, utilizando de 300 mg de auxiliar de combustão (celulose microcristalina) e 100 mg de amostra foi possível volatilizar Cl quantitativamente, visto que quando utilizou-se massas de amostra superiores, a solução obtida apresentou aspecto amarelado e presença de resíduos. Cabe ressaltar que na condição estabelecida (100 mg de amostra e 300 mg de celulose microcristalina) foram obtidos menores desvios padrão relativos (RSDs), além de maiores concentrações de Cl volatilizadas.

Com relação à forma de introdução da amostra no sistema da MIC (invólucros ou comprimidos) não foram observadas diferenças significativas (teste t-student, 95% de confiança) para os resultados obtidos para Cl. Além disso, os RSDs para Cl quando a amostra foi envolvida em filmes de polietileno foram semelhantes (5%) aos obtidos quando as amostras foram prensadas (6%). Assim, optou-se pelo uso de invólucros, devido à maior facilidade no preparo e menores valores de brancos, em consequência do mínimo manuseio da amostra. Além disso, o uso de invólucros propicia, ainda, maior segurança ao analista e menor custo, visto que não há a necessidade da utilização de prensa hidráulica.

A concentração de Cl no material de referência FLX-CRM 101 foi determinada por ISE e por IC após a volatilização do analito promovida por MIC. Para ambas as técnicas de determinação, concordâncias superiores a 92% foram obtidas com o valor informado para Cl. Ainda, a amostra selecionada para os procedimentos de otimização foi submetida ao método C114-13 da ASTM, obtendo-se concordâncias superiores a 90% com a concentração de Cl obtida para a mesma amostra após volatilização por MIC. A precisão do método proposto, expressa como RSD, foi sempre inferior a 9%. Os limites de detecção do método por volatilização promovida por MIC seguida da determinação por ISE ou IC foram, respectivamente, 165 e 17,7 mg kg⁻¹.

O método proposto foi aplicado para as todas as amostras de cimento Portland coletadas, e os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações Cl em cimento Portland determinadas por ISE e IC, após volatilização por MIC (média ± desvio padrão, n=3).

Cimento Portland	Concentração (mg kg ⁻¹)		Concordância entre ISE e IC (%)
	ISE	IC	
CP-1A*	347 ± 15	339 ± 20	98
CP-1B	286 ± 25	278 ± 16	97
CP-2B	266 ± 24	250 ± 16	94

*Amostra selecionada para avaliação das condições experimentais.

De acordo com os valores obtidos, foi possível observar que a concentração de Cl não apresentou uma variação pronunciada nas amostras do cimento analisadas. As determinações por ISE foram concordantes em mais de 94% com as

determinações por IC, demonstrando exatidão nas medidas, e garantindo a confiabilidade da técnica de ISE para estas determinações. Além disso, as concentrações obtidas estão de acordo com os valores recomendados pelas normas regulamentadoras EN 197-1:2000 do CEN (European Committee for Standardization) e a BS 12: 1991 (British Standards) que é de 1000 mg kg⁻¹.

4. CONCLUSÕES

O método proposto para a volatilização de Cl em cimento Portland por MIC e posterior determinação por ISE foi considerado adequado, tornando-se uma alternativa aos procedimentos usuais. Além disso, o método proposto apresenta características importantes para a aplicação em análises de rotina, destacando-se, na etapa de preparo de amostras, a segurança, a alta frequência analítica (8 amostras simultaneamente) e o tempo reduzido de preparo da amostra (aproximadamente 26 minutos). Além disso, também salienta-se o fato do método proposto estar de acordo com as tendências atuais para o preparo de amostras, como a mínima geração de resíduos, o uso de poucos reagentes e a adequabilidade a técnicas de determinação simples e de baixo custo como a potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE).

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERGS pelas bolsas de estudo e apoio financeiro na execução do projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BRITISH STANDARDS – BS. BSI 12:1991.

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

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – CEN. EN 197-1:2000.

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

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

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

PICOLOTO, R. S.; WILTSCHE, H.; KNAPP, G.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 123–130, 2013.

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