

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

Alice Penteado Holkem

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO COLORIMÉTRICO UTILIZANDO
DISPOSITIVO PORTÁTIL PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO
EM PETRÓLEO**

Santa Maria, RS
2020

Alice Penteado Holkem

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO COLORIMÉTRICO UTILIZANDO
DISPOSITIVO PORTÁTIL PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM
PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientadora: Profa. Dra. Paola de Azevedo Mello

Santa Maria, RS
2020

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Holkem, Alice Penteado

Desenvolvimento de método colorimétrico utilizando dispositivo portátil para a determinação de cloreto em petróleo / Alice Penteado Holkem. - 2020.

130 p.; 30 cm

Orientadora: Paola de Azevedo Mello

Co-orientador: Juliano Smanioto Barin

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2020

1. Extração miniaturizada. 2. Determinação de cloreto. 3. Pré-sal. 4. Calibração multivariada. 5. Química analítica verde. I. Mello, Paola de Azevedo II. Barin, Juliano Smanioto III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, ALICE PENTEADO HOLKEM, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Alice Penteado Holkem

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO COLORIMÉTRICO UTILIZANDO
DISPOSITIVO PORTÁTIL PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM
PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**.

Aprovado em 24 de setembro de 2020:



Paola de Azevedo Mello, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)



Fábio Andrei Duarte, Dr. (UFSM)



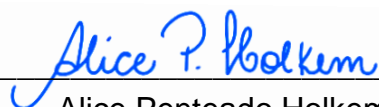
Edson Irineu Müller, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS

2020

Declaração

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



Alice Penteado Holkem

“Dedico este trabalho à toda minha família, em especial, aos meus pais Dagoberto e Aldeni, aos meus irmãos Ricardo e Isadora e à minha avó Edila (in memoriam).”

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)**, pela oportunidade de execução deste trabalho.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo incentivo à pesquisa por meio da bolsa de mestrado.

À **Profa. Dra. Paola de Azevedo Mello** pela orientação neste trabalho (e em outros), pelas oportunidades de crescimento, pelo exemplo profissional e pessoal, pelo convívio e amizade.

Aos membros do exame de qualificação (e co-orientadores deste trabalho) Profs. Drs. **Juliano Smanioto Barin** e **Adilson Ben da Costa**, pelas contribuições. Aos Profs. Drs. **Fábio Andrei Duarte** e **Edson Irineu Müller**, pela participação na banca examinadora desta dissertação e pelas sugestões, que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores** pelas contribuições durante o desenvolvimento deste (e de outros) trabalho, bem como pela amizade e convívio.

Aos Profs. Drs. **Cezar Augusto Bizzi**, **Jose Neri Gottfried Paniz**, **Jussiane Souza da Silva**, **Rochele Sogari Picoloto** e **Rodrigo Cordeiro Bolzan** pelos exemplos de profissionais e pelas contribuições em minha formação acadêmica.

Aos colegas do **LAQIA/CEPETRO** pelo convívio, amizade e disposição para colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir e Valéria**, pelo auxílio e providências.

Em especial, agradeço a minha família que sempre incentivou meus estudos e deu suporte para que isso fosse possível, principalmente ao meu pai **Dagoberto** e a minha mãe **Aldeni** pelo carinho e exemplo de trabalho, dedicação e honestidade. À **Gessieli Possebom** pela colaboração, suporte e auxílio durante a elaboração deste trabalho. Agradeço aos amigos que estiveram comigo desde o início e aos que conquistei durante esta trajetória.

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO UTILIZANDO DISPOSITIVO PORTÁTIL

AUTORA: Alice Penteado Holkem
ORIENTADORA: Paola de Azevedo Mello

Nesse trabalho foi desenvolvido um método colorimétrico para a determinação de cloreto em petróleo com uso de um dispositivo portátil baseado na captura de imagens com câmera endoscópica e processamento de dados usando o aplicativo PhotoMetrix PRO. A determinação colorimétrica explorou os equilíbrios de precipitação entre os íons cloreto, prata e cromato, com base no método de Mohr. Para adequar-se à técnica de determinação, foram desenvolvidos dois métodos miniaturizados para a extração quantitativa de cloreto do petróleo (um utilizando o acetato de etila como solvente e o outro utilizando desemulsificante). A determinação de cloreto no extrato aquoso foi feita no interior de um microtubo de 2 mL e a coloração resultante (vermelho-tijolo) foi capturada pela câmera endoscópica acoplada ao dispositivo portátil. Os dados foram processados no aplicativo PhotoMetrix PRO e foi construído um modelo de calibração multivariado de análise utilizando o método dos mínimos quadrados parciais (PLS). Buscando o desenvolvimento de um método de extração simples e em consonância com a química analítica verde foram investigados (em modo univariado e multivariado) parâmetros como o tipo de frasco extrator (frascos de polipropileno de 15 e 50 mL), a massa de amostra, o tempo e a temperatura de extração, o uso e o tipo de solvente, além do uso de desemulsificante e sua concentração, usando uma mesa agitadora com agitação orbital. Os parâmetros da medição colorimétrica também foram otimizados considerando as variáveis intrínsecas ao equilíbrio das reações de precipitação envolvidas (tais como a proporção molar, o tempo de reação e a influência do pH), bem como as variáveis instrumentais, como a iluminação, o volume de solução, a distância focal e a região de interesse. As otimizações do método colorimétrico foram feitas utilizando soluções aquosas de referência e, posteriormente, o modelo foi aplicado para a determinação de cloreto nos extratos obtidos por dois métodos de extração que também foram desenvolvidos nesse trabalho (método A e método B). Foram obtidas recuperações quantitativas de cloreto utilizando 0,7 g de petróleo, com 1,05 mL de acetato de etila e 5 mL de H₂O como solução extratora, com 30 min de extração a 55 °C (método A) ou com 0,5 g de amostra, 1,90% m⁻¹ de desemulsificante (sem solvente orgânico) e 5 mL de H₂O, com 30 min de extração a 50 °C (método B). Os métodos A e B foram aplicados para 5 amostras de petróleo *in natura* com características distintas e a determinação de cloreto foi feita por detecção colorimétrica e por titulação potenciométrica. Os resultados foram comparados com os valores de referência obtidos pela ASTM D 6470 ou por cromatografia de íons (IC) após decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e nenhuma diferença estatística significativa (ANOVA) foi observada. Para avaliar a exatidão da detecção colorimétrica, o teor de cloreto foi determinado em ambos os extratos (oriundos do método A e do método B) por detecção colorimétrica e por titulação potenciométrica. Por fim, os aspectos relacionados à química analítica verde para os protocolos desenvolvidos (extração e determinação colorimétrica) foram avaliados utilizando a métrica *AGREEnness calculator*. Foi constatado que com os métodos desenvolvidos, a geração de resíduos foi reduzida em cerca de 250%, a frequência analítica foi aumentada cerca de 6 vezes e a geração de resíduos tóxicos foi reduzida em mais de 1.500 vezes (utilizando os métodos A ou B), em comparação com a norma de referência (ASTM D 6470). O protocolo se mostrou simples, robusto e de fácil adaptação para análise de rotina, agregando portabilidade e baixo custo, com limite de quantificação (LOQ) instrumental de 186 mg L⁻¹ e LOQ do método de 93 µg g⁻¹ (para 10 g de petróleo e volume final de 5 mL).

Palavras-chave: Extração miniaturizada. Determinação de cloreto. Pré-sal. Calibração multivariada. Química analítica verde.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A COLORIMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF CHLORIDE IN CRUDE OIL USING A PORTABLE DEVICE

AUTHOR: Alice Penteado Holkem
ADVISOR: Paola de Azevedo Mello

In this work, a colorimetric method was developed for the determination of chloride in crude oil using a portable device based on digital images obtained with an endoscopic camera and data processing using the PhotoMetrix PRO application. The colorimetric determination followed the precipitation equilibrium between chloride, silver, and chromate ions, based on the Mohr method. Two miniaturized methods were developed for the quantitative extraction of chloride from crude oil (one using ethyl acetate as solvent and the other using demulsifier) taking into account their feasibility to the detection technique. The determination of chloride in the aqueous extract was performed inside a 2 mL microtube and the resulting color (brick-red) was captured by the endoscopic camera attached to the portable device. The data were processed in the PhotoMetrix PRO application and a multivariate calibration model of analysis was constructed using the partial least squares (PLS) method. In order to develop a simple extraction method and in agreement with green analytical chemistry (in univariate and multivariate analysis) parameters such as the type of extraction vessel (vials of 15 and 50 mL), the sample mass, the extraction time, the temperature, the use and type of solvent, in addition to the use of demulsifier and its concentration were optimized, using a shaker with orbital agitation. The parameters of the colorimetric measurement were also optimized considering the variables related to the equilibrium of the precipitation reaction (such as the molar ratio, the reaction time and the influence of pH), as well as the instrumental variables, such as the lighting, the volume of solution, the focal length and the region of interest. The optimization of the colorimetric method was performed using aqueous reference solutions and, later, the model was applied to the determination of chloride in the extracts obtained by those extraction methods that were developed (method A and method B). Quantitative chloride recoveries were obtained using 0.7 g of crude oil, with 1.05 mL of ethyl acetate and 5 mL of H₂O as extracting solution, with 30 min of extraction at 55 °C (method A) or with 0.5 g of sample, 1.90% m m⁻¹ of demulsifier (without organic solvent) and 5 mL of H₂O, with 30 min of extraction at 50 °C (method B). Methods A and B were applied to 5 samples of *in natura* oil with distinct characteristics and chloride determination was performed by colorimetric detection and potentiometric titration. Results were compared with reference values obtained by ASTM D 6470 or by ion chromatography (IC) after microwave-induced combustion (MIC) decomposition and no statistical difference (ANOVA) was observed. To evaluate the accuracy of the colorimetric detection, the chloride content was determined in both extracts (from method A and method B) by colorimetric detection and by potentiometric titration. Finally, the green analytical chemistry aspects for the developed protocols (extraction and colorimetric determination) were evaluated using the AGREEnness calculator metric. It was found that with the developed methods, the generation of waste was reduced by about 250%, the analytical frequency was increased by about 6 times and the generation of toxic waste was reduced by more than 1,500 times (using methods A or B), compared to the reference standard (ASTM D 6470). The protocol proved to be simple, robust and easy-to-adapt for routine analysis, adding portability and low-cost, with an instrumental limit of quantification (LOQ) of 186 mg L⁻¹ and method LOQ of 93 µg g⁻¹ (using 10 g of crude oil and final volume of 5 mL).

Keywords: Miniaturized extraction. Chloride determination. Pre-salt. Multivariate calibration. Green analytical chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dispositivo portátil projetado para a obtenção de imagens digitais a partir de reações colorimétricas, utilizando uma câmera endoscópica conectada a um smartphone, para a obtenção e processamento dos dados utilizando o PhotoMetrix UVC por Costa et al. (2020).	53
Figura 2 - Dispositivo portátil para determinação colorimétrica de cloreto em petróleo. Em destaque a câmera USB e o espaço no centro do dispositivo para a introdução do frasco de polipropileno.	58
Figura 3 - Esquema representativo da sequência de etapas para a extração de cloreto em petróleo.	64
Figura 4 - Fluxograma dos procedimentos experimentais avaliados neste estudo.	69
Figura 5 - Concentração de cloreto em petróleo obtida por titulação potenciométrica após a extração utilizando diferentes massas de amostras, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 2 mL de tolueno, 5 mL de água, 30 min, 50 °C, 200 rpm. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência (n = 3).	75
Figura 6 - Concentração de cloreto em petróleo obtida por titulação potenciométrica para solventes de extração distintos, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 0,5 g de amostra, 2 mL de solvente (quando necessário), 5 mL de água, 30 min, 50 °C, 200 rpm. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência (n = 3).	77
Figura 7 - Concentração de cloreto em petróleo obtida por titulação potenciométrica para concentrações de desemulsificante distintos, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 0,5 g de amostra, 5 mL de água, 30 min, 50 °C, 200 rpm. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência (n = 3).	80
Figura 8 - Diagrama de Pareto obtido a partir dos efeitos entre as variáveis independentes utilizando acetato de etila como solvente e água como solução extratora para otimização do método A para extração de cloreto em petróleo (amostra P2, n = 1).	82
Figura 9 - Concentração de cloreto em petróleo obtida por titulação potenciométrica após a extração utilizando diferentes condições para a otimização do método A, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 0,7 g de amostra, 1,05 mL acetato de etila, 5 mL de água, 200 rpm. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência (n = 3).	84
Figura 10 - Diagrama de Pareto obtido a partir dos efeitos entre as variáveis independentes utilizando desemulsificante e água como solução extratora para otimização do método B para extração de cloreto em petróleo (amostra P2, n = 1).	85
Figura 11 - Superfícies de resposta obtida a partir da interação significativa entre as variáveis avaliadas para a otimização do método B de extração utilizando petróleo (amostra P2). A) concentração de	

	desemulsificante e temperatura; e, B) temperatura e tempo de extração (n = 1).....	86
Figura 12 -	Resultados para RMSEC, RMSECV e RMSEP obtidos por regressão PLS através do método colorimétrico utilizando soluções de referência de cloreto e de acordo com a proporção molar entre nitrato de prata e cromato de potássio por colorimetria em dispositivo portátil. Condições: ~1,3 mL de volume total, 80 lx, 0,007 cm de distância focal, 64 x 64 pixels.	90
Figura 13 -	Diagrama de Pareto obtido a partir do planejamento DCCR para otimização do dispositivo portátil para determinação colorimétrica de cloreto utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO. A) efeitos obtidos para o canal R; B) efeitos obtidos para o canal G; e, C) efeitos obtidos para o canal G. Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 64 x 64 pixels (n = 4).....	92
Figura 14 -	Superfícies de resposta a partir das interações significativas das variáveis de medida por colorimetria em dispositivo portátil utilizando solução de referência de cloreto (300 mg L ⁻¹). A) distância focal e iluminação para o canal R; B) distância focal e iluminação para o canal G; C) distância focal e iluminação para o canal B; e, D) distância focal e volume para o canal B. Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 64 x 64 pixels (n = 4).	94
Figura 15 -	Imagens obtidas por colorimetria em dispositivo portátil utilizando a câmera endoscópica, com diferentes volumes de solução de referência de cloreto (300 mg L ⁻¹), AgNO ₃ e K ₂ CrO ₄ no interior do microtubo. Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels (n = 3).....	95
Figura 16 -	Intensidade dos canais RGB em função do volume de solução de referência de cloreto (300 mg L ⁻¹), AgNO ₃ e K ₂ CrO ₄ no interior do microtubo para a captura das imagens por colorimetria em dispositivo portátil. Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels (n = 3).	96
Figura 17 -	Avaliação da influência do tempo de reação na intensidade dos canais RGB a partir da reação entre solução de referência de cloreto (100 a 500 mg L ⁻¹), AgNO ₃ e K ₂ CrO ₄ para determinação colorimétrica em dispositivo portátil. Em A) 100 mg L ⁻¹ de cloreto, B) 200 mg L ⁻¹ , C) 300 mg L ⁻¹ , D) 400 mg L ⁻¹ e E) 500 mg L ⁻¹ . Condições: 500 µL de solução de referência + 85 µL de AgNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ + 30 µL de K ₂ CrO ₄ 0,257 mol L ⁻¹ , 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels (n = 4).	98
Figura 18 -	Resultados para RMSEC, RMSECV, RMSEP obtidos por regressão PLS para determinação colorimétrica em dispositivo portátil de acordo com as diferentes regiões de interesse selecionadas diretamente no aplicativo PhotoMetrix PRO. Condições: 500 µL de solução de referência + 85 µL de AgNO ₃ (0,1 mol L ⁻¹) + 30 µL de K ₂ CrO ₄ (0,257 mol L ⁻¹), 80 lx e 2,193 cm de distância focal.	100
Figura 19 -	Parâmetros obtidos para a curva de calibração utilizando soluções de referência de cloreto de 10 a 100 mg L ⁻¹ . A) RMSECV em função do número de fatores; B) curva de calibração; C) gráfico dos resíduos; e, D) curva de predição. Condições: 500 µL de solução de	

	referência + 85 μL de AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 30 μL de K_2CrO_4 ($0,257 \text{ mol L}^{-1}$), 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels ($n = 3$).	102
Figura 20 -	Resultados obtidos para a curva de calibração utilizando soluções de referência de cloreto de 100 a 1000 mg L^{-1} . A) RMSECV em função do número de fatores; B) curva de calibração; C) gráfico dos resíduos; e, D) curva de predição. Condições: 400 μL de solução de referência + 140 μL de AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 45 μL de K_2CrO_4 ($0,257 \text{ mol L}^{-1}$), 80 lx, 2,193 cm de distância focal ($n = 3$), 64 x 64 pixels	104
Figura 21 -	Parâmetros obtidos para a curva de calibração utilizando soluções de referência de cloreto de 100 a 500 mg L^{-1} . A) RMSECV em função do número de fatores; B) curva de calibração; C) gráfico dos resíduos; e, D) curva de predição. Condições: 500 μL de solução de referência + 85 μL de AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 30 μL de K_2CrO_4 ($0,257 \text{ mol L}^{-1}$), 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels ($n = 3$).	106
Figura 22 -	Curva de calibração obtida a partir da correlação entre as concentrações de cloreto previstas e medidas pelo PhotoMetrix PRO, utilizando soluções de referência de 100 a 500 mg L^{-1} . Condições: 500 μL de solução de referência + 85 μL de AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 30 μL de K_2CrO_4 ($0,257 \text{ mol L}^{-1}$), 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels ($n = 3$).	107
Figura 23 -	Correlação entre o valor de cloreto medido em soluções em diferentes pH e as concentrações previstas pelo PhotoMetrix PRO utilizando a determinação colorimétrica em dispositivo portátil ($n = 4$).	108
Figura 24 -	Concentração de cloreto após a extração pelo método A utilizando diferentes massas de amostra, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 1,05 mL de acetato de etila, 5 mL de H_2O , 30 min de extração a 200 rpm, 55 $^\circ\text{C}$ e em frasco extrator de 50 mL. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência ($n = 3$).	111
Figura 25 -	Concentração de cloreto após a extração pelo método B utilizando diferentes massas de amostra, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 1,90% m m^{-1} de desemulsificante, 5 mL de H_2O , 30 min de extração a 200 rpm, 55 $^\circ\text{C}$ e em frasco extrator de 50 mL. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência ($n = 3$).	114
Figura 26 -	Avaliação das características dos métodos miniaturizados desenvolvidos neste trabalho para a extração de cloreto de petróleo utilizando a métrica verde <i>AGREEnness calculator</i> (PENA-PEREIRA, et al., 2020). A) com extração pelo método A utilizando acetato de etila como solvente e sem desemulsificante; B) com extração pelo método B utilizando desemulsificante e sem solvente; e C) método de referência ASTM D 6470.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo.	30
Tabela 2 - Métodos descritos na literatura para o preparo de amostra e posterior determinação de cloreto em petróleo por distintas técnicas de determinação.	38
Tabela 3 - Métodos descritos na literatura utilizando o PhotoMetrix para a determinação de diversos analitos em diferentes matrizes.	49
Tabela 3 - Valores reais e codificados utilizados no delineamento A para avaliação da eficiência de extração de cloreto.	65
Tabela 4 - Valores reais e codificados utilizados no delineamento B para avaliação da eficiência de extração de cloreto.	65
Tabela 5 - Valores reais e codificados utilizados no delineamento experimental para otimização das condições para determinação colorimétrica de cloreto no dispositivo portátil.	67
Tabela 6 - Caracterização das amostras de petróleo P1, P2 e P3 utilizadas para a otimização do método proposto, n = 3.	71
Tabela 7 - Condições experimentais e resultados individuais obtidos para cada experimento do delineamento para o método A, utilizando solvente para extração de cloreto de petróleo (amostra P2, n = 1).	83
Tabela 8 - Parâmetros experimentais para o método A (utilizando acetato de etila) e para o método B (utilizando dessemulsificante) para a extração de cloreto de petróleos do pré-sal.	87
Tabela 9 - Resultados da regressão por PLS obtidos por colorimetria em dispositivo portátil utilizando soluções de referência de cloreto para proporções molares entre nitrato de prata e cromato de potássio distintas. Condições: ~1,3 mL de volume total, 80 lx, 0,007 cm de distância focal, 64 x 64 pixels (n = 3).	89
Tabela 10 - Resultados da regressão PLS utilizando diferentes volumes de solução de referência de cloreto (300 mg L ⁻¹), AgNO ₃ e K ₂ CrO ₄ no interior do microtubo para a captura das imagens por colorimetria em dispositivo portátil (n = 3). Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels (n = 3).	97
Tabela 11 - Resultados da regressão por PLS utilizando diferentes regiões de interesse selecionadas diretamente no aplicativo PhotoMetrix PRO para determinação de cloreto com solução de referência (100 a 500 mg L ⁻¹) por colorimetria em dispositivo portátil (n = 3). Condições: 500 µL de solução de referência + 85 µL de AgNO ₃ (0,1 mol L ⁻¹) + 30 µL de K ₂ CrO ₄ (0,257 mol L ⁻¹), 80 lx e 2,193 cm de distância focal.	99
Tabela 12 - Resultados de cloreto em petróleo obtido pelo método de extração A, seguido da determinação por colorimetria ou por titulação potenciométrica, por IC após MIC e pela norma ASTM D 6470 (valores em mg g ⁻¹ , média ± desvio padrão, n = 3).	110
Tabela 13 - Resultados de cloreto em petróleo obtido pelo método de extração B, seguido da determinação por colorimetria ou por titulação potenciométrica, por IC após MIC e pela norma ASTM D 6470 (valores em mg g ⁻¹ , média ± desvio padrão, n = 3).	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
CCD	Dispositivo de carga acoplada, do inglês <i>charge coupled device</i>
CMOS	Semicondutor metal-óxido complementar, do inglês <i>complementary metal-oxide semiconductor</i>
CRM	Material de referência certificado, do inglês <i>certified reference material</i>
DIB	Baseado em imagens digitais, do inglês <i>digital image-based</i>
DRC-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com cela dinâmica de reação em, do inglês <i>dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
DS-HR-CS GF MAS	Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem direta, do inglês <i>direct sampling high resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry</i>
EDXRF	Fluorescência de raios-X por energia dispersiva, do inglês <i>energy dispersive X-ray fluorescence</i>
GC-MS/MS	Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa em tandem, do inglês <i>gas chromatography–tandem mass spectrometry</i>
HCA	Análise de agrupamentos por métodos hierárquicos, do inglês <i>hierarchical cluster analysis</i>
HR-CS MAS	Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua, do inglês <i>high resolution continuum source molecular absorption spectrometry</i>
HSI	Matiz, saturação e intensidade, do inglês <i>hue, saturation and intensity</i>
HSL	Matiz, saturação e brilho, do inglês <i>hue, saturation and lightness</i>
HSV	Matiz, saturação e valor, do inglês <i>hue, saturation and value</i>
IC	Cromatografia de íons, do inglês <i>ion chromatography</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>

LIBS	Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, do inglês <i>laser-induced breakdown spectroscopy</i>
MIA	Análise multivariada de imagem, do inglês <i>multivariate image analysis</i>
MIC	Combustão iniciada por micro-ondas, do inglês <i>microwave-induced combustion</i>
NAA	Análise por ativação neutrônica, do inglês <i>neutron activation analysis</i>
Nano LC-MS/MS	Cromatografia líquida em nanoescala acoplada a espectrometria de massa em tandem, do inglês <i>nanoscale liquid chromatography-tandem mass spectrometry</i>
PCA	Análise de componentes principais, do inglês <i>principal component analysis</i>
PGNAA	Análise por ativação neutrônica com raios gama retardados, do inglês <i>prompt gamma-ray neutron activation analysis</i>
PIXEL	Elementos da imagem, do inglês <i>picture elements</i>
PLS	Mínimos quadrados parciais, do inglês <i>partial least square</i>
RGB	Vermelho, verde e azul, do inglês <i>red, green and blue</i>
RMSEC	Raiz quadrada do erro médio quadrático da calibração, do inglês <i>root mean square error of calibration</i>
RMSECV	Raiz quadrada do erro médio de calibração cruzada, do inglês <i>root mean square error of cross validation</i>
RMSEP	Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão, do inglês <i>root mean square error of prediction</i>
SDS-PAGE	Eletroforese em gel de poliacrilamida com dodecil-sulfato de sódio, do inglês <i>sodium dodecyl sulfate - polyacrylamide gel electrophoresis</i>
TIE	Entalpietria no infravermelho, do inglês <i>thermal infrared enthalpimetry</i>
μPAD	Dispositivo analítico microfluídico baseado em papel, do inglês <i>microfluidic paper-based analytical device</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	PETRÓLEO	29
2.1.1	Composição química do petróleo	29
2.1.2	Petróleo da camada pré-sal	31
2.2	FORMAÇÃO DE EMULSÕES E A PRESENÇA DE SAIS EM PETRÓLEO	32
2.3	NORMAS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO EM PETRÓLEO	34
2.4	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO EM PETRÓLEO	36
2.5	DISPOSITIVOS PORTÁTEIS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO	43
2.6	IMAGENS DIGITAIS EM ANÁLISES QUÍMICAS	45
2.6.1	Quimiometria e análise multivariada	46
2.6.2	Uso do PhotoMetrix	47
2.6.3	Uso do PhotoMetrix em trabalhos envolvendo determinação de elementos ou compostos em combustíveis	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	INSTRUMENTAÇÃO	57
3.1.1	Determinação colorimétrica de cloreto com câmera USB em dispositivo portátil	57
3.1.2	Extração de sais em petróleo	58
3.1.3	Caracterização das amostras de petróleo	58
3.2	REAGENTES	59
3.3	AMOSTRAS	61
3.4	PROCEDIMENTOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO	61
3.4.1	Determinação do teor de água	61
3.4.2	Determinação do teor de sedimentos	62
3.4.3	Determinação do teor de sais	62
3.4.4	Determinação do teor de cloro total	62
3.5	DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE CLORETO EM PETRÓLEO UTILIZANDO DISPOSITIVO PORTÁTIL	63
3.5.1	Desenvolvimento de método miniaturizado para extração de sais em petróleo	63
3.5.1.1	<i>Experimentos univariados</i>	63
3.5.1.2	<i>Otimização multivariada</i>	64
3.5.2	Desenvolvimento do método colorimétrico para determinação de cloreto	65
3.5.2.1	<i>Avaliações iniciais</i>	65
3.5.2.2	<i>Definição de parâmetros de medição</i>	66
3.5.2.3	<i>Definição dos parâmetros analíticos do método de determinação colorimétrica</i>	67
3.5.2.4	<i>Influência do pH</i>	68
3.6	RESUMO DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	68
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	71

4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO.....	71
4.2	DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE CLORETO EM PETRÓLEO UTILIZANDO DISPOSITIVO PORTÁTIL.....	73
4.2.1	Desenvolvimento de método de extração miniaturizado para cloreto em petróleo.....	73
4.2.1.1	<i>Influência da massa de petróleo na eficiência de extração</i>	<i>73</i>
4.2.1.2	<i>Avaliação do uso e do tipo de solvente orgânico na eficiência de extração.....</i>	<i>76</i>
4.2.1.3	<i>Avaliação da concentração de desmulsificante na eficiência de extração.....</i>	<i>79</i>
4.2.2	Otimização multivariada.....	81
4.2.2.1	<i>Delimitação experimental utilizando acetato de etila para otimização do método de extração miniaturizado - método A (sem desmulsificante).....</i>	<i>81</i>
4.2.2.2	<i>Delimitação experimental utilizando desmulsificante para otimização do método de extração miniaturizado B (sem solvente orgânico).....</i>	<i>85</i>
4.2.3	Otimização do método colorimétrico	88
4.2.3.1	<i>Ajustes iniciais</i>	<i>88</i>
4.2.3.2	<i>Otimização de parâmetros.....</i>	<i>90</i>
4.2.3.3	<i>Avaliação do tempo de reação anterior à captura das imagens.....</i>	<i>97</i>
4.2.3.4	<i>Avaliação da região de interesse</i>	<i>99</i>
4.2.3.5	<i>Definição dos parâmetros analíticos do método de determinação colorimétrica</i>	<i>101</i>
4.2.3.6	<i>Influência do pH.....</i>	<i>107</i>
4.3	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO MINIATURIZADO E DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE CLORETO EM PETRÓLEO: APLICAÇÃO PARA OUTRAS AMOSTRAS E MELHORAS NOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	109
4.3.1	Determinação de cloreto em petróleos utilizando a extração miniaturizada pelo método A e determinação por colorimetria em dispositivo portátil.....	109
4.3.2	Determinação de cloreto em petróleos utilizando a extração miniaturizada pelo método B e determinação por colorimetria em dispositivo portátil.....	112
4.4	AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS DA QUÍMICA ANALÍTICA VERDE DOS MÉTODOS PROPOSTOS	115
5	CONCLUSÕES	119
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
	ANEXO 1	129
	ANEXO 2.....	130

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, que pode conter compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos. Na etapa de extração, conforme a pressão do poço diminui, a água, naturalmente presente ou injetada no reservatório, começa a ser coproduzida. A agitação e o cisalhamento, resultantes do fluxo de produção, favorecem a incorporação de água ao petróleo, que pode conter sais dissolvidos e outros compostos indesejáveis. A presença de sais potencialmente corrosivos, como o NaCl, o $MgCl_2$ e o $CaCl_2$ podem causar diversos danos nas refinarias, como a corrosão e a obstrução de tubulações, válvulas e bombas, além da inativação de catalisadores no tratamento catalítico.

Para conhecer a concentração de sais no petróleo, algumas normas oficiais são utilizadas, tais como as da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) ASTM D 3230 e ASTM D 6470. A ASTM D 6470 é a mais utilizada e consiste em uma etapa de extração com a utilização de solventes orgânicos, seguido da determinação de cloreto por titulação potenciométrica. Entretanto, diversas desvantagens têm sido relatadas, como o uso excessivo de solventes tóxicos e reagentes químicos, excessiva geração de resíduos, além da morosidade, riscos de projeção da mistura durante o aquecimento e a baixa frequência analítica. Além disso, apresenta limitações para ser conduzida a campo, pois requer equipamentos e instalações laboratoriais. Nesse sentido, métodos alternativos têm sido propostos em busca de métodos miniaturizados e que visem contornar ou minimizar estas deficiências. Dentre as possibilidades, destacam-se as imagens digitais, especialmente com o uso da colorimetria em *smartphones*.

As análises colorimétricas são baseadas na formação de compostos coloridos a partir de reações seletivas, cuja intensidade de cor é processada e relacionada com a concentração do analito. Essas análises são dependentes do desenvolvimento (aparecimento ou desaparecimento) da cor durante as medições e da complexidade da amostra. Alguns métodos disponíveis na literatura demonstram que a cor pode ser obtida com a simples adição de reagentes diretamente sobre a amostra. Entretanto, para amostras com alta intensidade de cor ou com superfícies irregulares, a reação colorimétrica pode não ser distinguida ou podem ocorrer erros de medição. Essas limitações podem prejudicar algumas aplicações, como o

desenvolvimento de métodos para análise colorimétrica em petróleo *in natura*, por tratar-se de uma matriz com coloração pronunciada. Além disso, sua composição principal é de base orgânica, dificultando explorar o equilíbrio de muitas reações que ocorrem em fase aquosa. Assim, um tratamento prévio torna-se necessário para separar os analitos da matriz e permitir a reação colorimétrica.

Tendo em vista a necessidade de determinar o teor de sais em petróleos, aliada às desvantagens associadas às normas oficiais, é de suma importância o desenvolvimento de métodos alinhados com os preceitos da química analítica verde e que atendam a demanda do ponto de vista analítico, agregando simplicidade, robustez, baixo custo e possibilidade de implementação em rotina de indústrias e a campo. Neste sentido, o presente trabalho buscou adaptar e desenvolver um método colorimétrico para a determinação de cloreto em petróleo, utilizando um dispositivo portátil baseado na captura de imagens com uma câmera endoscópica e posterior processamento de dados usando o aplicativo PhotoMetrix PRO. Para isso, diversas investigações foram feitas para ajustar os parâmetros do dispositivo de detecção colorimétrica, bem como para o desenvolvimento de um procedimento de preparo da amostra para viabilizar a reação colorimétrica, onde foram desenvolvidos métodos de extração miniaturizados, avaliando seus parâmetros principais (massa de amostra, tempo, temperatura, tipo e uso de solvente e uso e concentração de desmulsificante químico).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os aspectos gerais sobre o petróleo, o processo de formação de emulsões e a presença de sais em petróleo. Adicionalmente, será realizada uma breve abordagem dos principais métodos de preparo de amostras e técnicas de determinação utilizadas para a determinação de cloro em petróleo e derivados. Por fim, serão abordadas algumas aplicações do uso de imagens em análises químicas e a viabilidade do uso de dispositivos portáteis para a determinação de cloreto.

2.1 PETRÓLEO

O petróleo é um óleo de origem fóssil formado em áreas marítimas e terrestres. Dentre as teorias sobre a origem deste óleo, a mais aceita é que o petróleo provém da decomposição anaeróbica da matéria orgânica (vegetal e animal) pela ação da temperatura e da pressão durante milhões de anos, seguido da deposição de materiais inorgânicos em rochas reservatório. O petróleo pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos de origem natural, geralmente no estado líquido, a qual pode conter compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos (ASTM D 4175, 2019).

2.1.1 Composição química do petróleo

Petróleos oriundos de diferentes reservatórios podem apresentar variações na cor, no odor ou em diversas outras propriedades, dependendo da região de ocorrência e das condições a que foi submetido (principalmente de temperatura e pressão). Embora algumas propriedades sofram alterações em função da origem, a composição elementar geralmente se situa em uma certa faixa, conforme mostrado na Tabela 1 (QUELHAS, et al., 2010).

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo.

Elemento	Composição, % (m m ⁻¹)
Carbono	83 a 87
Hidrogênio	10 a 14
Enxofre	0,05 a 6,0
Nitrogênio	0,1 a 2,0
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	< 0,3

Fonte: adaptado de Quelhas, et al. 2010.

Tendo em vista que o petróleo é composto basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos, a proporção entre carbono e hidrogênio é praticamente constante para diferentes tipos de petróleo. No entanto, estes compostos possuem propriedades físico-químicas bastante distintas entre si, resultando em alterações nas propriedades físicas e químicas do petróleo dependendo do grupo predominante. Os grupos de hidrocarbonetos podem ser do tipo parafínico (hidrocarbonetos de cadeia linear, ramificada ou cíclica), naftênico (hidrocarbonetos saturados que podem conter um ou mais anéis e cadeias laterais), ou aromático (estrutura com um mais anéis benzênicos, e que podem apresentar em sua estrutura cadeias parafínicas e anéis naftênicos) (SPEIGHT, 2002).

Diversas propriedades físico-químicas podem ser consideradas para classificar o petróleo. No entanto, segundo o *American Petroleum Institute* (API), a forma mais usual de classificação está relacionada com a densidade. A densidade do petróleo é uma informação importante, pois reflete, em termos gerais, o conteúdo de frações leves e pesadas do óleo, por tratar-se de uma razão entre a massa específica por volume (em determinada temperatura) (ASTM D 4175, 2019; FARAH, 2012). Dessa forma, na indústria do petróleo, é comum utilizar a escala °API para classificar e estimar o valor comercial do óleo. O °API pode ser calculado a partir da Equação 1.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad [1]$$

Onde, $d_{15,6/15,6}$ é a razão entre a densidade do petróleo a 15,6 °C e a densidade da água na mesma temperatura. Com base no °API, os petróleos podem ser classificados como extrapesados, pesados, intermediários e leves. Os petróleos

extrapesados possuem um °API inferior a 10, petróleos pesados entre 10,1 e 22,0, intermediário entre 22,1 e 31 e petróleos com °API superior a 31,1 são considerados leves (SPEIGHT, 2006).

2.1.2 Petróleo da camada pré-sal

A camada pré-sal é uma área de reserva petrolífera encontrada em grandes profundidades, sob águas oceânicas e abaixo de uma espessa camada de rocha salina que começou a ser formada há mais de 150 milhões de anos. Com a separação dos atuais continentes Americano e Africano, grandes volumes de matéria orgânica se depositaram nesses espaços e à medida que os continentes se distanciavam, os materiais depositados foram sendo cobertos pelas águas do Oceano Atlântico (ANP, 2020a; ANP, 2020b; NATURAL, 2020)

O processo de separação dos continentes resultou em uma camada de sal que atualmente chega a 2 mil metros de espessura depositada sobre a matéria orgânica acumulada. Com a ação de elevadas temperatura e pressão, houve a formação do petróleo e do gás natural encontrado nas reservas do pré-sal. Estas reservas são encontradas entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, e são as mais profundas em que foi encontrado petróleo em todo o mundo (ANP, 2020a; ANP, 2020b; NATURAL, 2020).

A descoberta do petróleo da camada pré-sal está entre as mais importantes em todo o mundo nas últimas duas décadas. Isto devido à elevada produtividade dos poços, onde são obtidos óleos de alto valor comercial. Em 1984, em reservatórios pós-sal, foram produzidos 500 mil barris por dia em um total de 4.108 poços. Já no pré-sal (2018), foram produzidos 1,5 milhão de barris por dia em um total de 77 poços, significando que a produção de óleo foi triplicada mesmo utilizando um número de poços inferior ao contabilizado em 1984 (ANP, 2020a; ANP, 2020b; NATURAL, 2020).

Atualmente, a produção do pré-sal corresponde a 66% do total produzido no Brasil. Dentre as características dos óleos do pré-sal, destaca-se a elevada concentração de sais presentes na água coproduzida em comparação com os petróleos do pós-sal. Essa é uma característica indesejada na indústria petroquímica em vista da formação de depósitos salinos e corrosão de tubulações das torres de destilação (ANP, 2020a; ANP, 2020b; NATURAL, 2020), exigindo o desenvolvimento

de métodos para determinação de sais adequados aos óleos com essas características e em consonância com as tendências da indústria e da química analítica verde.

2.2 FORMAÇÃO DE EMULSÕES E A PRESENÇA DE SAIS EM PETRÓLEO

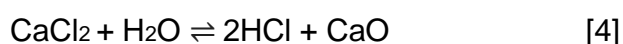
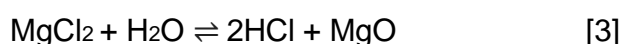
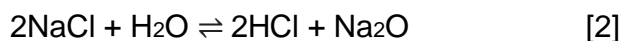
O petróleo é geralmente extraído dos poços acompanhado de água livre (que pode ser separada por decantação no separador) ou de água emulsionada (THOMAS, 2004). Compreende-se por emulsão, um sistema termodinamicamente estável, composto por dois líquidos imiscíveis, em que a fase de menor volume (fase dispersa) se encontra finamente distribuída em outra de maior volume (fase contínua). De acordo com as fases dispersa e contínua, as emulsões podem ser do tipo óleo-em-água (O/A) ou água-em-óleo (A/O). Sistemas ainda mais complexos como água-em-óleo-em-água (A/O/A) também podem ser encontrados (ABDEL-RAOUF, 2012; ABDULREDHA, et al., 2020).

Na etapa de prospecção, na medida que a pressão do poço vai diminuindo, a água, naturalmente presente ou injetada no reservatório, começa a invadir a camada de óleo, sendo coproduzida com o petróleo. A agitação e o cisalhamento, resultantes do fluxo de produção, favorecem a incorporação de água no petróleo, resultando nas emulsões naturais. O tipo de emulsão comumente observado é do tipo A/O (aproximadamente 95% dos casos), possivelmente devido ao caráter lipofílico dominante que os agentes emulsificantes naturalmente presentes no petróleo (resinas e asfaltenos) possuem (UMAR, et al., 2018).

Um ponto importante a ser considerado é que quanto maior o teor de água, maior será a viscosidade do petróleo, tornando o fluido mais resistente ao transporte pelas tubulações, consequentemente aumentando os custos do processo. Da mesma forma, se a água produzida, a qual geralmente contém sais dissolvidos e outros compostos indesejáveis no petróleo (como os sedimentos), não for removida durante o processamento primário, podem ocorrer problemas nas unidades de produção e refino, tais como corrosão dos equipamentos e incrustações das tubulações (MAIA FILHO, et al., 2012; THOMAS, 2004).

A presença de sais potencialmente corrosivos, como o NaCl, o MgCl₂ e o CaCl₂ são bastante variáveis e dependentes da origem do campo petrolífero. Estes compostos, mesmo em baixas concentrações, podem causar diversos danos nas

refinarias. A corrosividade se dá devido à decomposição térmica de sais de cloreto (na presença de água), que podem formar ácido clorídrico, responsável pela corrosão de tubulações, válvulas e bombas. Os principais sais encontrados no petróleo, bem como as suas respectivas reações de hidrólise, estão apresentados nas Equações 2, 3 e 4 (GRAY, et al., 2008; SPEIGHT, 2006).



Os sais de cloreto de sódio são estáveis até 760 °C, entretanto, a hidrólise dos sais de magnésio e cálcio ocorre entre 120 e 150 °C. Em todos os casos, ocorre formação de HCl (GROYSMAN, 2017). Para reduzir os efeitos corrosivos do HCl, compostos alcalinos (como a amônia) são frequentemente injetados no sistema. No entanto, esta adição pode resultar em contaminação dos produtos do petróleo ou no envenenamento dos catalisadores. Ainda, a neutralização do HCl pela reação com amônia forma cloreto de amônio, produzindo depósitos sólidos que podem danificar tubulações e reatores (SPEIGHT, 2015).

Além da corrosividade, a formação de depósitos salinos pode resultar na incrustação dos dutos e bloqueio das unidades trocadoras de calor da torre de destilação. Por consequência, a troca de calor é dificultada, reduzindo a eficiência térmica e aumentando o consumo de energia para manter a temperatura da torre. Adicionalmente, esta obstrução pode resultar em danos ambientais (em caso de rompimento dos dutos). Por fim, se as espécies salinas não forem removidas até o craqueamento catalítico, estas podem se aderir aos catalisadores, reduzindo a eficiência da catálise (GROYSMAN, 2017).

Deste modo, tendo em vista os problemas gerados a partir da presença de água e sais, a remoção de sal é feita a partir do tratamento primário do petróleo logo após a etapa de prospecção. Este representa o primeiro conjunto de processos aplicados ao óleo logo após a sua extração do poço. Neste tratamento é feita a adição de água ao óleo, seguido de aquecimento (entre 90 e 150 °C) para a dissolução do sal na água adicionada. Posteriormente, é feita a separação das fases (óleo e água) por meio da adição de agentes químicos (que atuam para quebrar a

emulsão formada) ou pela passagem da emulsão por um campo elétrico para causar a coalescência das gotas de água (tratamento eletrostático) (THOMAS, 2004).

Entretanto, nem sempre é possível separar totalmente a água emulsionada. Assim, o petróleo é enviado às refinarias, através de oleodutos ou navios, contendo água salina, que deve ser totalmente removida antes do início do processamento propriamente dito. O teor salino máximo aceito pelas refinarias brasileiras é de 285 mg L⁻¹, sendo geralmente expresso como a massa de cloreto de sódio, em mg, dissolvida em 1 L de petróleo (THOMAS, 2004). Para conhecer essa concentração, algumas normas oficiais podem ser utilizadas, seja para conhecer o teor de cloro em petróleo e/ou para avaliar a eficiência do processo de dessalinização (ASTM D 3230, 2019).

2.3 NORMAS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO EM PETRÓLEO

As principais normas oficiais para a determinação de cloro em petróleo e derivados são as normas ASTM D 4929, ASTM D 3230 e ASTM D 6470. A norma ASTM D 4929 é uma normativa para a determinação de cloro orgânico na matriz e apresenta três procedimentos que podem ser utilizados, os quais se diferenciam, principalmente, pela forma de detecção. Inicialmente, o petróleo é destilado para obter a fração nafta e, posteriormente, o teor de cloro é quantificado nesta fração conforme sugere cada procedimento. No procedimento “A” a fração de nafta passa por um processo de redução do cloro orgânico com bifenilato de sódio, seguido da quantificação por titulação potenciométrica. O procedimento “B” abrange a determinação de cloro por combustão oxidativa seguida por titulação microcoulométrica. Alternativamente, o procedimento “C” envolve a determinação de cloro por espectrometria de fluorescência de raios-X com amostragem direta (ASTM D 4929, 2016).

As normas ASTM D 3230 e ASTM D 6470 são normas de referência para a determinação de cloro na forma de sais. A norma ASTM D 3230 estabelece que a condutividade do óleo está relacionada com a presença de sais de sódio, cálcio e magnésio (majoritariamente na forma de cloreto). Neste método, 10 mL de petróleo são dissolvidos em 50 mL de xileno e avolumados a 100 mL pela adição de uma mistura de álcoois e água (33,5 mL de 1-butanol + 18,5 mL de metanol + 0,150 mL

de H₂O), para posterior determinação da condutividade. O resultado final é expresso em concentração de cloro por massa de petróleo, e a faixa de aplicação dessa norma é de 3,5 a 500 mg kg⁻¹ de cloreto (ASTM D 3230, 2019).

Embora o tempo de análise seja menor em comparação com a norma ASTM D 6470 (mediante calibração prévia do equipamento), o uso de solventes orgânicos e a menor faixa de aplicação são as principais desvantagens desta norma. Além disso, a necessidade de a matriz dos padrões de calibração serem similares às amostras, dificulta a utilização deste método em laboratórios que trabalham com a medição da salinidade de óleos com propriedades muito distintas, pois demanda a confecção de muitas curvas de calibração (MORIGAKI, et al., 2010).

A norma ASTM D 6470 é amplamente utilizada e consiste em uma etapa de extração dos sais para uma solução aquosa, seguido da quantificação de cloreto por titulação potenciométrica. Segundo esta norma, cerca de 40 g de petróleo são previamente solubilizados em 70 mL de xileno e a mistura é aquecida à ebulição com 25 mL de isopropanol, 15 mL de acetona e 125 mL de água por 15 min. Após a separação das fases, a fração aquosa é filtrada e aquecida com 5 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ para a remoção de compostos de enxofre. Posteriormente, 10 mL de uma solução de NaCl (1 mmol L⁻¹) são adicionados a 50 mL desse extrato, seguido da adição de 0,5 g de cristais de Ba(NO₃)₂. Por fim, a mistura é avolumada a 150 mL com acetona e a determinação de cloreto é feita por titulação potenciométrica. O resultado é expresso como percentual de NaCl, sendo que a faixa de aplicação deste método é de 0,0005 a 0,15% (m m⁻¹) e o limite de detecção da técnica é de 0,0002% (ASTM D 6470, 2015).

A principal desvantagem desta norma é o uso excessivo de solventes orgânicos e massa de amostra, com conseqüente elevada quantidade de resíduos, características que vão de encontro aos preceitos da química verde (ALY e GÓRECKI, 2020; ARMENTA e DE LA GUARDIA, 2009; ARMENTA, et al., 2008; ARMENTA, et al., 2019; CAPELLO, et al., 2007; GUARDIA e GARRIGUES, 2012; KUROWSKA-SUSDORF, et al., 2019; NAMIEŚNIK, 2001; TOBISZEWSKI, et al., 2010). Embora a norma ASTM D 6470 seja a norma mais utilizada, alguns problemas têm sido relatados, como projeções no condensador, resultando na perda da análise. Além disso, as projeções podem provocar acidentes com risco ao analista (MORIGAKI, et al., 2010). Nesse contexto, métodos alternativos têm sido

propostos para a determinação do teor de sais em petróleo e derivados, conforme será descrito a seguir.

2.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO EM PETRÓLEO

Diante da exigência de determinação do teor de sais em petróleo e derivados, somada às desvantagens da utilização das normas oficiais, alguns métodos alternativos têm sido relatados na literatura. Dentre as opções, destacam-se a análise direta por absorção molecular e a análise por ativação neutrônica, além da potenciometria, cromatografia de íons ou outras, desde que métodos de preparo de amostra (MIC, extração com aquecimento convencional ou por micro-ondas, entre outros) sejam usados compatibilizando os extratos/digeridos com tais técnicas. De modo geral, estas alternativas priorizam minimizar os riscos de contaminações, melhorar os limites de detecção, reduzir o consumo de reagentes e o descarte de resíduos.

A concentração de cloro pode ser determinada por diferentes técnicas analíticas, como a potenciometria (MORAES, et al., 2010; MORIGAKI, et al., 2010; SAD, et al., 2015), absorção molecular (ENDERS, et al., 2016; OLIVEIRA, et al., 2018), cromatografia de íons (IC, do inglês *ion chromatography*) (ANTES, et al., 2010; DIEHL, et al., 2011; MORAES, et al., 2010; PEREIRA, et al., 2009; ROBAINA, et al., 2016), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) (ALMEIDA e SOUZA, 2015; ANTES, et al., 2010; MORAES, et al., 2010; PEREIRA, et al., 2009), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*) (ANTES, et al., 2010; NELSON, et al., 2019), análise por ativação neutrônica com raios gama retardados (PGNAA, do inglês *prompt gamma-ray neutron activation analysis*) (CHANG, et al., 2017; CHANG, et al., 2019), microcoulometria (MA, et al., 2017; WU, et al., 2015), fluorescência de raios-X (EDXRF, do inglês *energy dispersive X-ray fluorescence*) (DOYLE, et al., 2011), análise por ativação neutrônica (NAA, do inglês *neutron activation analysis*) (OLIVEIRA, et al., 2018) ou por técnicas clássicas como a gravimetria e a volumetria de precipitação (FORTUNY, et al., 2008; SKOOG, et al., 2013; VOGEL, et al., 2002).

Na Tabela 2 estão resumidos os principais aspectos de alguns métodos encontrados na literatura.

Tabela 2 - Métodos descritos na literatura para o preparo de amostra e posterior determinação de cloreto em petróleo por distintas técnicas de determinação.

(continua)

°API	Métodos de preparo	Técnica de determinação	Referência
19,1 a 20	Inicialmente, 300 mL de uma emulsão (teor de água entre 35 e 50%) foi preparada por agitação manual e mecânica (17500 rpm por 10 min). A quebra da emulsão foi feita a partir do aquecimento de 40 g da emulsão em frascos de quartzo, utilizando um forno de micro-ondas em sistema fechado. O programa de irradiação consistiu em uma rampa de 2 min a 90 °C, com 13 min de permanência e 10 min de resfriamento. A determinação de cloreto foi feita na fase aquosa após filtração.	Titulação pelo método de Mohr	FORTUNY, et al., 2008
7,3 a 11,1	A amostra (500 mg) foi envolta em um filme de polietileno e submetida à combustão iniciada por micro-ondas (MIC) utilizando um forno de micro-ondas em sistema fechado. O programa de irradiação consistiu em 5 min a 1400 W, seguido de 20 min de resfriamento. Como solução absorvedora foram usados 6 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol L ⁻¹ e 50 µL de NH_4NO_3 6 mol L ⁻¹ foi usado como iniciador de combustão. Os digeridos foram avolumados com água a 25 mL, para posterior determinação de Cl.	ICP OES IC-condutividade	PEREIRA, et al., 2009
11,1 a 14,2	Amostra (10 g), com 20 mL de H ₂ O e 5 pérolas de vidro foi aquecida por micro-ondas em sistema fechado. O programa de irradiação consistiu em uma rampa de aquecimento de 30 min a 800 W, com 30 min de permanência e 20 min de resfriamento. Após 3 ciclos sucessivos de tratamento, o teor de cloreto foi quantificado na fração aquosa.	IC-condutividade ICP OES Titulação potenciométrica	MORAES, et al., 2010
32,0	Amostra (40 g) misturada com 70 mL de xileno, 25 mL de isopropanol, 15 mL de acetona e 125 mL de H ₂ O foi pré aquecida a 80 °C foram transferidos a um Erlenmeyer com barra magnética. Após 30 min de agitação, o extrato foi filtrado e a determinação de cloreto foi feita na fase aquosa.	Titulação potenciométrica	MORIGAKI, et al., 2010
7,6 a 11,5	Amostra (300 mg), com 200 µL HNO ₃ foi colocada em um suporte de quartzo, inseridos em um forno piroidrólise, aquecidos a 1000 °C (rampa de 150 °C min ⁻¹) e 10 min de permanência. O fluxo de água foi mantido em 200 mL min ⁻¹ e o analito foi absorvido em 10 mL de NH ₄ OH 0,75 mol L ⁻¹ .	IC-condutividade ICP OES DRC-ICP-MS	ANTES, et al., 2010

(continuação)

10,2 a 13,8	Emulsão (10 g), 20 mL H ₂ O e 5 pérolas de vidro foram submetidos ao aquecimento por micro-ondas em sistema fechado. O programa de irradiação consistiu em uma rampa de aquecimento de 30 min a 800 W, com 30 min de permanência e 20 min de resfriamento. Após o tratamento, a mistura foi centrifugada a 7500 rpm por 75 min.	IC-condutividade	DIEHL, et al., 2011
17,4 a 30,2	Amostra (40 g) foi solubilizada em xileno (70 mL). Posteriormente, a mistura foi transferida para um balão extrator de 2 L com adição de 25 mL de álcool isopropílico e 15 mL de acetona. Após a fervura, 125 mL de água deionizada pré-aquecida a 80 °C, foram transferidos ao balão. Após 15 minutos de ebulição, a mistura permaneceu por 20 min para separação das fases e a fase aquosa foi filtrada utilizando dois papéis de filtro (diâmetro 12,5 cm e porosidade 25 µm).	ICP OES	ALMEIDA e SOUZA, 2015
16,2 a 16,8	Amostra (500 mL) foi aquecida com 250 µL de desmulsificante comercial a 60 ± 5 °C com agitação contínua (150 ± 5 rpm) por 15 min. Após 5 min de repouso para separação das fases, a medida de condutividade foi feita em uma alíquota de 50 mL da água de lavagem. Foram necessárias de três a quatro processos de extração para remover o teor de sais a níveis adequados (em torno de 43 µg g ⁻¹).	Condutividade	SAD, et al., 2015
Não informado	Formação da emulsão: 0,5 g de amostra + 0,5 g de óleo mineral + 5 mL de Triton X-114 a 2,5% (m v ⁻¹), seguida de agitação por 60 min. Quebra da emulsão: centrifugação a 5000 rpm por 5 min. A fase aquosa foi filtrada e diluída antes da análise.	IC-condutividade	ROBAINA, et al., 2016
Maior que 25	a) Determinação como AlCl a 261,4180 nm: 1,5 mg de amostra + 2 µg de Al ³⁺ + 20 µg de Sr ²⁺ (modificador). b) Determinação como InCl a 267,2181 nm: 1,5 mg de amostra + 2 µg de In ³⁺ + 60 µg de Sr ²⁺ (modificador). c) Determinação como SrCl a 635,8620 nm: 1,5 mg de amostra + 100 µg de Sr ²⁺ + 100 µg de Sr ²⁺ e Zr (modificadores).	DS-HR-CS GF MAS	ENDERS, et al., 2016
Não informado	Inicialmente as amostras foram homogeneizadas por agitação magnética (80 °C por 30 min) e posteriormente foi preparada uma emulsão utilizando 0,2 g de amostra e 0,5 mL de HNO ₃ 5% (v v ⁻¹) sob agitação vigorosa. Por fim, a mistura foi sonicada por 5 min e foram adicionados 0,5 mL de xileno + 2 mL de uma mistura de n-propanol/Triton X-100 (5:1). A mistura foi novamente sonicada por 45 min. A determinação foi feita como MgCl a 377,010 nm. Para isso, 10 µL de amostra + 10 µL de Mg (10 g L ⁻¹) + 5 µL de Pd (1 g L ⁻¹) foram submetidos ao programa de aquecimento.	HR-CS MAS	OLIVEIRA, et al., 2018

(conclusão)

Não informado	O método foi desenvolvido utilizando CRM (NIST SRM 1634c), o qual foi diluído (na proporção 1:10) em uma mistura de álcool isopropílico e tolueno (em proporção 1:1), contendo 2% de água. Posteriormente, 0,15 mL de um padrão interno de ^{37}Cl (12 mg kg^{-1}) foi adicionado à amostra. Por fim, a mistura foi derivatizada utilizando 50 μL de uma solução de tetrafluoroborato de trietiloxônio ($\text{Et}_3\text{OBF}_4/\text{MeCN}$) à temperatura ambiente. Este reagente promoveu a conversão de cloro em cloreto de etila em 18 min, sendo estável por 48 h.	GC-MS/MS	GAJDOSECHOVA, et al., 2019
Não informado	As amostras foram diluídas 1:5 ou 1:10 em o-xileno (para ajustar dentro da faixa de calibração) e agitadas por 2 h em um agitador mecânico para dissolução completa. Após a diluição, a amostra foi diretamente injetada no equipamento.	ICP-MS/MS com cela de reação com H_2	NELSON, et al., 2019

Cela dinâmica de reação em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (DRC-ICP-MS, do inglês *dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry*);

Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem direta (DS HR-CS GF MAS, do inglês *direct sampling high resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry*);

Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS, do inglês *high resolution continuum source molecular absorption spectrometry*);

Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa em tandem (GC-MS/MS, do inglês *gas chromatography–tandem mass spectrometry*);

Material de referência certificado (CRM, do inglês *certified reference material*).

De modo geral, a principal desvantagem das técnicas analíticas instrumentais são o custo, a dificuldade de automação e uso em campo (portabilidade), além de necessidade de experiência e treinamento do operador (DUTTA, et al., 2019). Por outro lado, a volumetria de precipitação pode ser uma alternativa às técnicas instrumentais, por sua simplicidade e baixo custo para análises de rotina. Além disso, cabe salientar que tanto técnicas instrumentais quanto a volumetria exigem a adequação da amostra ao princípio de detecção da técnica de medição, o que normalmente exige a conversão da amostra a uma solução compatível, que consiste na etapa de preparo da amostra. Etapa que, em geral, faz uso de reagentes e energia, representando tempo e custos adicionais, sendo inclusive suscetível a inserção de erros, oriundos de perdas e contaminação, por exemplo. Ainda, dependendo da matriz e analito, pode agregar dificuldades extras para a garantia da exatidão. Pode-se admitir que seja esse o contexto da determinação de cloreto em petróleo, quer seja pela dificuldade de composição desta matriz, ou pelo risco de perdas de cloreto por volatilização e de contaminação ao longo do procedimento analítico (SKOOG, et al., 2013; VOGEL, et al., 2002).

Uma das técnicas analíticas mais antigas (datando de meados de 1800), a volumetria de precipitação se baseia em reações que produzem compostos iônicos de solubilidade limitada. Tais titulações, comumente feitas com $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$, são também conhecidas como titulações argentométricas e são alternativas viáveis para a determinação de halogênios, desde que associadas a ferramentas para a detecção do ponto final, como a potenciometria, a amperometria ou o uso de indicadores químicos. Nas titulações potenciométricas, a diferença de potencial entre um eletrodo de prata e um eletrodo de referência é medida como uma função do volume de titulante. Nas titulações amperométricas, a corrente gerada entre um par de eletrodos de prata é medida como uma função do volume de titulante. Já os indicadores químicos, produzem uma mudança de cor e o aparecimento ou desaparecimento de turbidez da solução titulada (SKOOG, et al., 2013; VOGEL, et al., 2002).

Dentre os principais métodos para a determinação de cloreto utilizando métodos volumétricos, destacam-se Volhard, Fajans e Mohr. O método de Volhard é baseado na titulação indireta para a determinação de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$, onde um volume conhecido de solução padrão de $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ é adicionado à amostra, proporcionando um excesso de íons $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ para precipitar todo o haleto como sal de prata. Os íons

$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ excedentes reagem com o titulante (KSCN) e, ao primeiro excesso, a solução torna-se avermelhada devido a formação do $\text{Fe}(\text{SCN})_{3(\text{s})}$ (precipitado alaranjado). Na determinação de cloreto por este método, o precipitado de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ deve ser filtrado antes de prosseguir com a titulação com o $\text{KSCN}_{(\text{aq})}$, isto para evitar a redissolução do $\text{AgCl}_{(\text{s})}$, uma vez que este é mais solúvel que o $\text{AgSCN}_{(\text{s})}$. Um processo alternativo à filtração é a adição de nitrobenzeno sob agitação vigorosa, para recobrir o precipitado de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ (SKOOG, et al., 2013; VOGEL, et al., 2002).

O método de Fajans consiste da titulação direta para a determinação de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{I}^-_{(\text{aq})}$, utilizando o AgNO_3 como titulante e um indicador de adsorção para a visualização do ponto final. Os indicadores de adsorção são compostos orgânicos que são adsorvidos ou dessorvidos da superfície do sólido, em virtude da concentração de cargas nesta superfície. Para a determinação de cloreto, o indicador usado é a diclorofluoresceína ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_5$) e o ponto final é detectado pela formação da superfície carregada positivamente decorrente do excesso de $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$. A principal desvantagem do uso de indicadores de adsorção é que estes são fotossensíveis, tornando este método o menos empregado em análises de rotina (SKOOG, et al., 2013; VOGEL, et al., 2002).

No método de Mohr, o cromato de potássio (ou de sódio) serve como indicador para a titulação argentométrica de íons $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{CN}^-_{(\text{aq})}$. Após a precipitação do analito como sal de prata, o primeiro excesso de $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ reage com o $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ para formar um precipitado vermelho tijolo de cromato de prata ($\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$) na região do ponto de equivalência. Neste método, o pH da solução deve estar compreendido entre 6,5 a 9,5, pois em pH menor que 6,5, pode ocorrer a protonação do CrO_4^{2-} e, conseqüentemente, a formação de $\text{HCrO}_4^-_{(\text{aq})}$ e $\text{H}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})}$, inviabilizando a formação de cromato de prata. Em contrapartida, em pH superior a 9,5, a prata pode precipitar como hidróxido, que se decompõe formando $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$, levando a um resultado errôneo. Isto ocorre porque além de ocorrer a precipitação como $\text{AgCl}_{(\text{s})}$, ocorre a precipitação do $\text{AgOH}_{(\text{s})}$ antes do ponto final ser detectado pela reação com o indicador (MEIJA, et al., 2016; SKOOG, et al., 2013; VOGEL, et al., 2002).

Embora as titulações de precipitação sejam alternativas de baixo custo e de análise rápida, apresentam algumas desvantagens. A exemplo, o volume de resíduo gerado é tido como uma das principais características desfavoráveis (em comparação com as técnicas instrumentais), pois requer maiores quantidades de amostra (de 5 a 25 mL), somado ao volume de titulante e de indicador consumidos

no processo. Além disso, a visualização do ponto final depende da interpretação do analista (no caso do uso de indicadores químicos), resultando erro em função da diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência, que pode variar também de um analista para outro (VOGEL, et al., 2019). Neste contexto, alguns dispositivos portáteis foram propostos e estão dispostos na literatura, como será discutido a seguir. Nesses, vários princípios são explorados, inclusive os equilíbrios de volumetria de complexação e de precipitação (RAHBAR, et al., 2019; WANG, et al., 2013 PHOONSAWAT, et al., 2018).

2.5 DISPOSITIVOS PORTÁTEIS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO

Há uma tendência em química analítica para o uso de técnicas que forneçam resultados rápidos, e, preferencialmente, que possibilitem a análise no local (*in situ*) (NASCENTES, et al., 2017). Embora existam dispositivos portáteis e miniaturizados para a determinação de cloreto, essa é uma área que ainda carece de desenvolvimentos. Dentre as limitações, a grande maioria dos trabalhos reporta o desenvolvimento de dispositivos e de sensores que exigem conhecimento e experiência para recriá-los e operá-los (sensores fluorescentes e dispositivos microfluídicos - oriundos de produção manual). Por outro lado, dispositivos comerciais (como a LIBS), podem apresentar pioras no limite de detecção.

A reação de Cl^- em amostras de suor para o diagnóstico de fibrose cística foi investigada utilizando pequenas porções de amostra, em um detector de fluorescência miniaturizado. A reação entre o Cl^- com o indicador fluorescente N-etoxicarbonilmetil-6-metoxiquinolíbrometo (MQAE) foi feita sobre um papel filtro em uma lâmina de vidro, conectada a um sistema de detecção (conjunto de fotodiodos) para a aquisição e processamento dos dados (WANG, et al., 2013).

Um dispositivo analítico microfluídico em papel (μPAD , do inglês *microfluidic paper-based analytical device*) controlado por voltametria cíclica (utilizando eletrodos de prata) foi capaz de diferenciar Cl^- , Br^- e I^- em amostras de água (potável, mineral, do mar e de rio) e em suplemento alimentar (CUARTERO, et al., 2015). Neste mesmo contexto, outro μPAD foi utilizado para a determinação de Cl^- em amostras de fluidos corporais (suor, soro e urina) e de água (potável, mineral e de rio). Nesse dispositivo, foram explorados os equilíbrios de precipitação entre a prata e o cromato (adicionados ao dispositivo) e o cloreto (presente nas amostras). A distância

percorrida pelo precipitado branco no dispositivo, foi relacionada com a concentração de Cl^- (RAHBAR, et al., 2019).

De modo similar, um sensor com nanopartículas de prata (AgNPs) foi utilizado para a detecção de Cl^- em amostras de água. O dispositivo, em formato de termômetro, foi impresso em papel filtro, onde foram depositadas AgNPs. A mistura de amostra e/ou solução padrão com H_2O_2 , ao fluir por ação capilar, reagia o Cl^- com as AgNPs ao longo do canal de detecção. A formação de AgCl , resultava em uma banda branca proporcional à concentração de Cl^- (PHOONSAWAT, et al., 2018).

A reação de precipitação entre os íons Cl^- e Ag^+ foi investigada utilizando a entalpiometria no infravermelho (TIE, do inglês *thermal infrared enthalpimetry*). A diferença de temperatura gerada pela reação de precipitação dos íons cloreto com prata, foi registrada por uma câmera de infravermelho e relacionada com a concentração. Uma das grandes vantagens desse sistema é a frequência analítica, pois já mostrou serem possíveis 1440 análises por hora (equivalente a 60 amostras/hora). Adicionalmente, trata-se de um sistema de simples operação e, basicamente, requer uma única etapa de manuseio (adição de reagentes) (BARIN, et al., 2015).

Um sistema portátil de eletroforese capilar desenvolvido por Greguš et al. (2016) possibilitou a detecção de Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$ e HCOO^- em soro sanguíneo. O dispositivo (de aproximadamente 5 kg) com injeção semi-automática, equipado com uma interface de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e um eletrodo de condutividade sem contato foi conectado a um tablet para aquisição e conversão dos sinais gerados (GREGUŠ, et al., 2016).

Na tendência de desenvolvimento dos dispositivos e sensores portáteis, a espectroscopia de quebra induzida por laser (LIBS, do inglês *laser-induced breakdown spectroscopy*) é uma ferramenta disponível comercialmente, cuja resposta é suficientemente rápida e que já foi utilizada para a determinação da concentração de cloreto em três amostras de cimento (GONDAL, et al., 2009). Entretanto, esta ferramenta requer uma calibração prévia (geralmente com padrões de referência de matriz similar à amostra, ou com materiais de elevada pureza), além de possuir limites de detecção e de quantificação relativamente mais altos quando comparada às demais técnicas instrumentais. Outros dispositivos, similares aos apresentados, ainda não estão amplamente disponíveis ou não apresentam robustez suficiente para amostras distintas. Na busca por superar a carência ainda

existente, novas alternativas (como as imagens digitais) têm sido investigadas para contornar ou minimizar estas limitações, além de agregar menor custo e facilidade de uso.

2.6 IMAGENS DIGITAIS EM ANÁLISES QUÍMICAS

Dentre os avanços em métodos alternativos para análises químicas, destacam-se os métodos baseados em imagens digitais (DIB, do inglês *digital image-based methods*). As imagens são alternativas viáveis em diversas análises químicas em função do menor custo e tempo de aquisição, somado à potencialidade de operação *in situ*, viabilidade de análise em tempo real e de automação. Além disso, a facilidade de uso, a versatilidade e a possibilidade de ser um método não invasivo e/ou destrutivo (em alguns casos) ampliam o escopo de aplicações (DINIZ, 2020).

A obtenção de imagens digitais requer duas etapas indispensáveis: a aquisição e a digitalização (MARQUES e NETO, 1999). A aquisição ocorre por meio de dispositivos eletrônicos, como câmeras fotográficas, *webcam*, *smartphones*, endoscópios, entre outros. Estes dispositivos captam uma cena real tridimensional e a convertem em uma imagem analógica (eletrônica). Essa conversão é realizada por um dispositivo de carga acoplada (CCD, do inglês *charge coupled device*) ou por um semicondutor metal-óxido complementar (CMOS, do inglês *complementary metal-oxide semiconductor*), que converte a energia luminosa incidente em sinal elétrico. Este sinal é processado e a imagem real é convertida em uma forma numérica (MARQUES e NETO, 1999).

A conversão da imagem em forma numérica é feita a partir da delimitação e subdivisão da área em forma de uma grade, a qual é constituída por milhões de elementos de imagem (de tamanhos iguais) denominados pixels (do inglês *picture elements*) em um arranjo bidimensional. Cada pixel desta área possui apenas um único valor numérico, que representa o nível de sinal elétrico, associado à intensidade de cor naquele ponto (que pode variar de 0 a 255 para cada componente de cor) (MARQUES e NETO, 1999; SANGWINE e HORNE, 2012).

Em uma imagem digital colorida, cada pixel pode ser considerado um vetor, composto por três cores monocromáticas, onde os componentes representam as intensidades das cores vermelho, verde e azul em um sistema RGB (do inglês *red*,

blue e *green*). A maioria dos métodos colorimétricos com imagens digitais emprega o padrão de cores RGB, visto que mais de 16 milhões de cores podem ser obtidas com base nas várias combinações das cores primárias (GAIAO, et al., 2006). Entretanto, existem outros modelos que podem ser gerados a partir dele, como matiz, saturação e valor (HSV, do inglês *hue, saturation and value*); matiz, saturação e brilho (HSL, do inglês *hue, saturation and lightness*) e matiz, saturação e intensidade (HSI, do inglês *hue, saturation and intensity*). A matiz determina a cor conforme descrito pelo comprimento de onda (distinção entre vermelho e amarelo, por exemplo). A saturação é a quantidade da cor que está presente (quanto maior a saturação, mais vívida será a cor; é o que distingue o vermelho do rosa, por exemplo). Valor, brilho ou intensidade é a quantidade de luz, que resulta na diferença entre o vermelho escuro e claro, por exemplo (BÖCK, et al., 2020).

O uso do padrão RGB como resposta analítica baseia-se no fato de que estes valores mudam proporcionalmente com a cor, podendo ser utilizados para realizar uma análise colorimétrica qualitativa ou quantitativa, devido ao aparecimento ou ao desaparecimento de cor. Isso pode ser obtido de modo simples a partir de diversas reações químicas, tais como precipitação, complexação, oxirredução, entre outras. Uma vez capturada a imagem, algumas ferramentas são necessárias para a conversão e tratamento dos dados. Geladi et al. (1989) introduziram o uso de ferramentas quimiométricas para a análise multivariada de imagens (MIA, do inglês *multivariate image analysis*). A MIA é útil para o processamento de imagens que apresentam mais de uma medida de cor por pixel (a exemplo os canais RGB em uma imagem colorida). Dessa forma, a quimiometria, utilizando-se de modelos univariados e multivariados de análise, tornou-se uma ferramenta essencial e útil no tratamento e compreensão dos resultados obtidos a partir das imagens digitais (GAIAO, et al., 2006; GELADI, et al., 1986; PRATS-MONTALBÁN, et al., 2011).

2.6.1 Quimiometria e análise multivariada

A partir dos anos 70, com a presença de instrumentos analíticos capazes de adquirir grandes quantidades de dados de forma mais ágil, associada ao aumento da capacidade de processamento dos computadores, surgiu a necessidade de técnicas de tratamento de dados mais complexas. A partir de então, a estatística multivariada deu origem a quimiometria, a qual se estabeleceu como uma

ferramenta indispensável para análise de dados químicos (BRERETON, 2000; BRERETON, 2007; BRERETON, 2009).

A quimiometria pode ser definida como a ciência relacionada às medidas feitas em um sistema ou processo químico, capaz de obter informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos. De forma geral, estes métodos ou algoritmos são utilizados em técnicas de otimização, delineamento experimental, calibração multivariada, análise exploratória e tratamento de imagens (MIA) (BRERETON, 2000; BRERETON, 2007; BRERETON, 2009; PRATS-MONTALBÁN, et al., 2011).

Nesse contexto, os métodos quimiométricos possuem um grande potencial no tratamento dos dados adquiridos por imagens digitais. Dentre as ferramentas de análise multivariada, destacam-se a análise de componentes principais (PCA, do inglês *principal component analysis*), a análise de agrupamentos por métodos hierárquicos (HCA, do inglês *hierarchical cluster analysis*) e o método dos mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *partial least square*) (BRERETON, 2000; BRERETON, 2007; BRERETON, 2009).

2.6.2 Uso do PhotoMetrix

Apesar da praticidade dos *smartphones* para a captura das imagens, em muitos trabalhos o processamento das mesmas não se dá diretamente no dispositivo, sendo necessário outro software para o tratamento dos dados. Dessa forma, foi proposto um aplicativo de análise colorimétrica para *smartphones* denominado PhotoMetrix (GRASEL, et al., 2016). O aplicativo está disponível gratuitamente para sistemas operacionais Android ou Windows-phone e possui duas versões para a captura das imagens, podendo ser através da câmera do próprio dispositivo na versão PhotoMetrix PRO ou através de uma câmera externa (endoscópio) conectada ao *smartphone*, na versão PhotoMetrix UVC. Uma das principais vantagens deste aplicativo é a possibilidade de calibração em diferentes escalas de cores, não limitando as aplicações a métodos colorimétricos que possuem somente uma única coloração. Neste contexto, diversos trabalhos têm sido relatados na literatura envolvendo o uso do PhotoMetrix para os mais diversos fins, como a distinção de diferentes classes de taninos (GRASEL, et al., 2016) ou de notas bancárias (HELFER, et al., 2017; VITTORAZZI, et al., 2020), para o

monitoramento de titulações ácido base (NOGUEIRA, et al., 2017), determinação de metanol em biodiesel (SOARES e ROCHA, 2019; SOARES, et al., 2019) ou de biodiesel em diesel (SOARES, et al., 2020), entre outras aplicações (BÖCK, et al., 2020). A Tabela 3 reúne os principais aspectos dos métodos encontrados na literatura utilizando o PhotoMetrix.

Tabela 3 - Métodos descritos na literatura utilizando o PhotoMetrix para a determinação de diversos analitos em diferentes matrizes.

(continua)

Analito e amostra	Tipo de análise	R ²	Princípio da análise e/ou equilíbrio químico investigado	Ref.
Classificação de taninos	PCA	-	O modelo foi construído considerando as cores naturais das amostras sem a adição de reagentes químicos	GRASEL, et al., 2016
Determinação de ferro em comprimidos polivitamínicos	Curva de calibração PCA (análise univariada)	0,999	Equilíbrio(s) químico(s): complexação dos íons Fe ²⁺ com 1,10-fenantrolina após decomposição dos comprimidos em meio ácido Cor resultante: laranja avermelhado	HELFER, et al., 2017
Distinção de cédulas de dinheiro	PCA	-	O modelo foi construído considerando a coloração original das amostras, sem a adição de reagentes químicos	
Identificação de cocaína e quantificação de procaína, levamisol e cafeína	Curva de calibração (análise univariada)	0,99811 ^a 0,99607 ^b 0,99663 ^c 0,9796 ^d	<p><u>Cocaína:</u> Equilíbrio(s) químico(s): solubilização da amostra em clorofórmio P.A, extração líquido-líquido <i>in situ</i> e complexação da cocaína com Co(SCN)₂ em meio ácido para formação do complexo de Co²⁺ Cor resultante: azul</p> <p><u>Procaína:</u> Equilíbrio(s) químico(s): diazotação da procaína com nitrito de sódio, seguido da reação com ácido cromotrópico em meio básico Cor resultante: vermelho</p> <p><u>Levamisol:</u> Equilíbrio(s) químico(s): solubilização da amostra em clorofórmio P.A, extração líquido-líquido <i>in situ</i> e complexação do levamisol com alaranjado de metila (em pH 3,6) Cor resultante: amarelo</p> <p><u>Cafeína:</u> Equilíbrio(s) químico(s): solubilização da cafeína em água/metanol (4:1 v v⁻¹) e posterior oxidação da cafeína com metaperiodato de sódio na presença de ácido acético, seguido da reação com cloridrato de 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona Cor resultante: azul</p>	OLIVEIRA, 2017

(continuação)

Monitoramento de titulações ácido-base e determinação de acidez em vinagre	Curva de calibração (análise univariada)	0,99	Equilíbrio(s) químico(s): neutralização entre $KC_8H_5O_4$, KH_2PO_4 , $Na_2B_4O_7$, $NaHCO_3$, K_2HPO_4 , HCl e NaOH utilizando extrato de casca de jabuticaba como indicador Cor resultante: variação de magenta a verde	NOGUEIRA, et al., 2017
Determinação de etanol em cachaça	Curva de calibração PLS (análise multivariada)	0,9963*	Equilíbrio(s) químico(s): formação de um complexo de alcóxido de Ce^{4+} , a partir da reação do nitrato de amônio cérico ($H_8CeN_8O_{18}$) com etanol Cor resultante: vermelho	BÖCK, et al., 2018
Avaliação da estabilidade térmica do leite cru	Curva de calibração PLS (análise multivariada)	0,9917*	Equilíbrio(s) químico(s): neutralização da acidez do leite (resultante do crescimento bacteriano e produção de ácido láctico) com alizarol Cor resultante: variação de amarelo a azul e formação de grumos	HELFER, et al., 2018
Detecção de conteúdo de cera em Gorengan	Curva de calibração PCA (análise univariada)	0,9095	Equilíbrio(s) químico(s): foram explorados os equilíbrios de saponificação (da cera com o NaOH), da reação entre cera e cúrcuma e entre cúrcuma e reagente de Schiff Cor resultante: verde	YULIA, et al., 2018
Determinação da enzima lactase em formulação farmacêutica	Curva de calibração (análise univariada)	0,986	Equilíbrio(s) químico(s): o gel da eletroforese em gel de poliacrilamida com dodecilsulfato de sódio (SDS-PAGE) foi corado com uma solução comercial de azul de coomassie e descolorido por difusão em solução de ácido acético. A coloração permanece apenas nas bandas de proteínas como resultado da reação entre os grupos sulfônicos do corante e os grupos amina das proteínas Cor resultante: azul	DIONIZIO, et al., 2019

(continuação)

Determinação de ferro total, ferro dissolvido e peróxido de hidrogênio em água	Curva de calibração PLS (análise multivariada)	0.9999 ^e 0.9999 ^f 0.9999 ^g 0.9999 ^h	<u>Fe²⁺ (dissolvido)</u> Equilíbrio(s) químico(s): complexação do Fe ²⁺ com 1,10-fenantrolina Cor resultante: vermelho-alaranjado <u>Fe total</u> Equilíbrio(s) químico(s): redução do Fe ³⁺ a Fe ²⁺ pela oxidação da molécula de hidroquinona, seguida da complexação do Fe ²⁺ com 1,10-fenantrolina Cor resultante: vermelho-alaranjado <u>H₂O₂</u> Equilíbrio(s) químico(s): complexação do H ₂ O ₂ com metavanadato de amônio em meio ácido resultando na formação de um cátion peroxovanádio Cor resultante: vermelho-alaranjado	LUMBAQUE, et al., 2019
Determinação de albumina, imunoglobulina G e anidrase carbônica em soro humano	Curva de calibração (análise univariada)	0,984 ⁱ 0,980 ^j 0,989 ^k	Equilíbrio(s) químico(s): o gel da eletroforese em gel de poliacrilamida com dodecilsulfato de sódio (SDS-PAGE) foi corado com uma solução comercial de azul de coomassie e descolorido por difusão em solução de ácido acético. A coloração permanece apenas nas bandas de proteínas como resultado da reação entre os grupos sulfônicos do corante e os grupos amina das proteínas Cor resultante: azul	JESUS, et al., 2019
Especiação de cromo em couro	Curva de calibração (análise univariada)	0,993	Equilíbrio químico(s): complexação de Cr ⁶⁺ com difenilcarbazida, em meio ácido Cor resultante: magenta	COSTA, et al., 2019
Determinação de flúor e fósforo em água	Curva de calibração (análise univariada)	0,998 ⁿ 0,999 ^o	<u>F⁻</u> Equilíbrio(s) químico(s): complexação de F ⁻ com zircônio presente no reagente comercial SPADNS (ZrF ₆ ²⁻) Cor resultante: redução da cor vermelho escuro em função do aumento de F ⁻ <u>P</u> Equilíbrio(s) químico(s): redução do complexo de fosfato de molibdênio hexavalente incolor à sua forma pentavalente pelo ácido ascórbico (agente redutor) em meio ácido Cor resultante: azul.	PAPPIS, et al., 2019

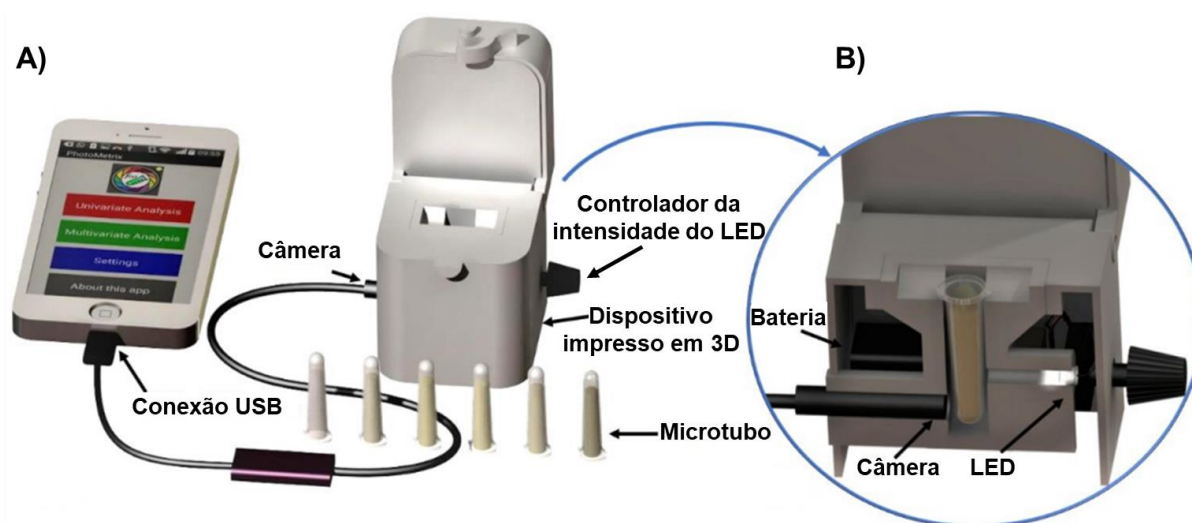
(conclusão)

Distinção de cédulas autênticas e falsificadas de Real	PCA	-		O modelo foi construído considerando as cores naturais das amostras sem a adição de reagentes químicos	VITTORAZZI, et al., 2020
Determinação de cloreto, hipoclorito, peróxido de hidrogênio e amido em amostras de leite	Curva de calibração PLS (análise multivariada)	0,9942 ^p 0,9941 ^q 0,9913 ^r 0,9932 ^s		<p><u>Cl⁻</u> Equilíbrio(s) químico(s): precipitação do Cl⁻ com nitrato de prata e cromato de potássio Cor resultante: vermelho-tijolo</p> <p><u>ClO⁻</u> Equilíbrio(s) químico(s): formação de iodo livre a partir da reação de oxirredução entre o ClO⁻ e KI, seguido da reação de complexação entre o amido e iodo Cor resultante: azul-violeta</p> <p><u>Amido</u> Equilíbrio(s) químico(s): complexação entre o iodo (lugol) e o amido sob aquecimento Cor resultante: azul-violeta</p> <p><u>H₂O₂</u> Equilíbrio(s) químico(s): A determinação de peróxido de hidrogênio foi investigada a partir da reação com pentóxido de vanádio, Cor resultante: marrom escuro</p>	COSTA, et al., 2020
Determinação de açúcares totais em amostras de refrigerantes	Curva de calibração PLS (análise multivariada)	0,9970 ^t 0,9985 ^u		Equilíbrio(s) químico(s): i) hidrólise ácida para conversão de açúcares totais em açúcares redutores; ii) reação de oxirredução entre os íons Cu ²⁺ e Cu ⁺ com os açúcares redutores em meio básico Cor resultante: vermelho tijolo	SCHLESNER, 2020

^a Cocaína, ^b Procaína, ^c Levamisol, ^d Cafeína, ^e Ferro dissolvido, ^f Fe²⁺, ^g H₂O₂ (curva de calibração estreita), ^h H₂O₂ (curva de calibração larga), ⁱ Albumina, ^j Imunoglobulina G, ^k Anidrase carbônica, ^l com 600 µL do extrato de amostra, ^m com 150 µL do extrato de amostra, ⁿ Fluoreto, ^o Fósforo, ^p Cl⁻, ^q ClO⁻, ^r Amido, ^s H₂O₂, ^t leitura direta, ^u após centrifugação, ^{*}R²_{cal}.

Para o monitoramento das reações colorimétricas, foi projetado e desenvolvido um dispositivo portátil (Figura 1A) impresso em uma impressora 3D. Para a obtenção das imagens digitais, uma câmera endoscópica foi conectada a um *smartphone* via conexão USB e foi posicionada lateralmente no dispositivo portátil. A iluminação foi fornecida por um LED conectado a um modulador da energia fornecida pela bateria, para controlar a intensidade de luz emitida. Para a introdução do frasco de polipropileno transparente onde foram feitas as reações colorimétricas e a medição, foi utilizado um orifício no centro da peça (Figura 1B). Após a captura da imagem, o aplicativo PhotoMetrix UVC, foi utilizado para a construção e análise dos histogramas de cores na escala RGB (COSTA, et al., 2020).

Figura 1 - Dispositivo portátil projetado para a obtenção de imagens digitais a partir de reações colorimétricas, utilizando uma câmera endoscópica conectada a um smartphone, para a obtenção e processamento dos dados utilizando o PhotoMetrix UVC por Costa et al. (2020).



Fonte: adaptado de Costa et al. (2020).

Os coeficientes de determinação obtidos para os quatro adulterantes foram superiores a 0,99 e não foram identificadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os valores medidos e os previstos. Por fim, os autores relataram que a proposta de utilizar um dispositivo impresso em 3D permitiu a análise colorimétrica diretamente nos microtubos, contornando possíveis interferências devido às variações da iluminação e da distância entre a câmera e a superfície da amostra. Outros parâmetros importantes destacados pelos autores foi que ao utilizar este dispositivo, possíveis vapores oriundos de reações investigadas não entram em contato com a

câmera e tampouco com o *smartphone*, aumentando o tempo de vida útil destes equipamentos. Ainda, como é utilizada uma câmera externa, esta pode ser acoplada a outros *smartphones*, reduzindo possíveis erros associados a variações de marca e modelo do mesmo (COSTA, et al., 2020).

2.6.3 Uso do PhotoMetrix em trabalhos envolvendo determinação de elementos ou compostos em combustíveis

As aplicações mencionadas anteriormente demonstram a aplicabilidade da ferramenta para viabilizar o uso da colorimetria e/ou de dispositivos portáteis em análises químicas. Entretanto, cabe observar que o número de aplicações é significativamente menor para matrizes oleosas, como combustíveis. No caso particular do petróleo, além da matriz de natureza oleosa, que dificulta explorar os equilíbrios de reação em solução aquosa mais propensos à alteração de coloração, há a limitação de coloração escura, dificultando esse tipo de estratégia (MCCRACKEN e YOON, 2016; MORAN, et al., 1997).

Um teste pontual foi desenvolvido para a determinação indireta de iodo em biodiesel utilizando o PhotoMetrix PRO. O método foi baseado no consumo de iodo durante a reação de halogenação de compostos insaturados no biodiesel, seguido da reação de complexação do iodo remanescente com amido. A cor gerada foi monitorada a partir das imagens obtidas utilizando um *smartphone*. Para tanto, 5 μ L de uma mistura de iodo e biodiesel foram transferidos para um disco de papel filtro (6 mm de diâmetro), seguido da adição de uma solução de amido para complexação do iodo remanescente. Os papéis contendo as misturas foram alocados em fundo branco e com iluminação controlada por duas lâmpadas fluorescentes de 32 W. As imagens foram obtidas utilizando a câmera de um *smartphone* e tratadas a partir da análise univariada utilizando a versão PRO do aplicativo. De acordo com os autores, os resultados obtidos foram concordantes com o método de referência (titulação de Friedman) e nenhuma diferença estatística (teste t de *Student*) foi observada (SOARES, et al., 2017).

A determinação de metanol em biodiesel foi proposta, baseada nas seguintes etapas e equilíbrios: *i*) extração líquido-líquido do analito com água, devido à partição favorável do álcool de cadeia curta em relação ao alquil éster (principal constituinte da matriz do biodiesel); *ii*) oxidação de metanol a formaldeído utilizando

o permanganato; *iii*) clareamento da solução a partir da reação do excesso de permanganato com ácido oxálico; e *iv*) derivatização do formaldeído com o reagente de Schiff, resultando em um produto violeta, utilizando o PhotoMetrix PRO. As imagens foram capturadas no interior de uma caixa de isopor, com iluminação controlada (fornecida por LEDs) e distância fixa (5 cm), utilizando a câmera do próprio *smartphone* e processadas no PhotoMetrix PRO, em modo univariado. Para a aquisição das imagens foi utilizada a parte central do microtubo, com uma região de interesse (ROI) de 32 x 32 pixels (SOARES, et al., 2019).

Nesse mesmo contexto, foi proposto um método para determinação de metanol em biodiesel. Para isso, os autores estabeleceram um sistema de microdestilação do metanol presente no biodiesel e posterior absorção em uma solução acidificada de permanganato de potássio. O metanol, ao ser oxidado pelo permanganato, reduz a intensidade da cor conforme a concentração de metanol aumenta. As imagens foram capturadas a uma distância fixa (5 cm), com iluminação controlada por LEDs e processadas no modo univariado. Os resultados foram concordantes com os obtidos por métodos de referência (SOARES e ROCHA, 2019).

Por fim, um método para a quantificação de biodiesel em misturas de óleo diesel utilizando o PhotoMetrix PRO foi proposto baseado na formação de um complexo violeta entre Fe (III) com o íon hidroxamato, gerado pela reação dos ésteres alquílicos (característicos do biodiesel) com hidroxilamina. As imagens foram obtidas utilizando a câmera do próprio *smartphone* em ambiente com luz e distância controlados. A curva de calibração foi construída a partir dos valores do canal G, em modo univariados e a faixa linear foi de 3 a 30% ($v v^{-1}$) de biodiesel, com um limite de detecção de 1% (SOARES, et al., 2020).

Apesar destas aplicações demonstrando o desenvolvimento de métodos para matrizes oleosas, os relatos são ainda limitados e nenhum trabalho foi encontrado no âmbito da caracterização de petróleo, tampouco para a análise de cloreto em matriz similar. Dessa forma, em vista da necessidade da caracterização de petróleos quanto ao teor de sais, aliada às desvantagens associadas às normas oficiais, tais como morosidade, utilização de elevadas quantidades de reagentes (que por vezes são tóxicos), geração de resíduos, problemas de reprodutibilidade e outras, é de suma importância o desenvolvimento de um método que atenda a demanda do ponto de vista analítico. Ainda, busca-se por um método que possa agregar

simplicidade, robustez, baixo custo e possibilidade de implementação em rotina de indústrias e a campo.

Neste sentido, foi desenvolvido um método para determinação colorimétrica de cloreto em petróleo usando o dispositivo portátil proposto por Costa et al. (2020), em que as particularidades para determinação deste analito nesta matriz foram avaliadas, ampliando o escopo das aplicações destes dispositivos no ramo da indústria do petróleo. Além das variáveis do dispositivo de medida, a reação colorimétrica explorada exigiu o desenvolvimento de um método de preparo de amostras adequado, em que se explorou um método de extração miniaturizado para que os íons cloretos pudessem ser extraídos para uma fase aquosa. Buscou-se um protocolo em consonância com os preceitos da química analítica verde, como uma alternativa aos métodos que envolvem uso de grandes quantidades de reagentes e que provocam geração de elevada quantidade de resíduos, tais como a norma ASTM D 6470, principal método utilizado para esse objetivo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

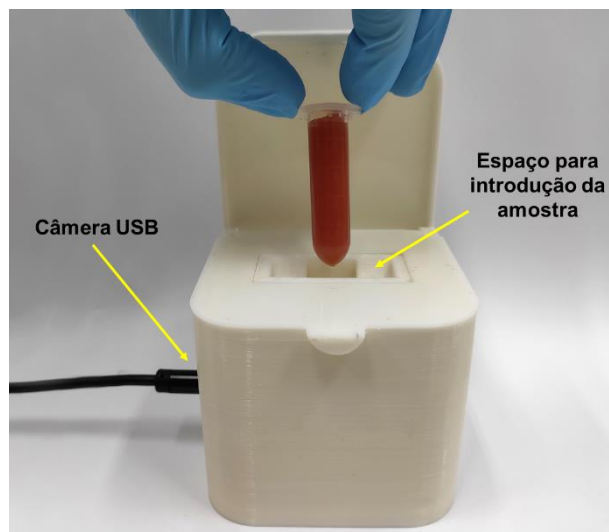
Neste capítulo são descritos a instrumentação, os reagentes, os materiais e as amostras de petróleo utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, são descritas as etapas envolvidas na otimização dos métodos de extração propostos, bem como para a otimização da análise colorimétrica.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 Determinação colorimétrica de cloreto com câmera USB em dispositivo portátil

Para a análise colorimétrica com a câmera USB foi utilizado o dispositivo portátil desenvolvido por Costa et al. (2020), conforme demonstrado na Figura 1. A câmera (modelo endoscópio inteligente, B-Max, China, 7 mm, resolução de 640 x 480 pixels) foi conectada a um notebook (modelo Inspiron 3542, Dell Incorporated, EUA, Intel Core i5-4210U) através de conexão USB e posicionada lateralmente dentro da câmara. O aplicativo PhotoMetrix PRO usado para a obtenção das imagens após a reação colorimétrica e para o tratamento dos dados, foi desenvolvido para a plataforma Android e encontra-se disponível sem custo na Google Play Store. Adicionalmente, para executar o aplicativo PhotoMetrix PRO no notebook, foi instalado um emulador (BlueStacks App Player, Bluestacks System Incorporated, EUA) disponível em plataformas digitais. Um diodo emissor de luz (LED) de 6 W foi conectado a um modulador de energia, fornecida por uma bateria, para controlar a intensidade da luz emitida. Um espaço no centro do dispositivo foi utilizado para a introdução do frasco transparente de polipropileno (tipo Eppendorf de fundo redondo, Cralplast, Brasil, 2,0 mL), como mostrado na Figura 2. O dispositivo portátil foi projetado utilizando um software de design Solidworks® 3D (Solidworks® 3D Premium 2008, EUA) e impresso por deposição fundida em uma impressora de materiais (modelo Core A3 V2, GTMaX 3D, Brasil) em termoplástico ácido polilático (PLA).

Figura 2 - Dispositivo portátil para determinação colorimétrica de cloreto em petróleo. Em destaque a câmera USB e o espaço no centro do dispositivo para a introdução do frasco de polipropileno.



3.1.2 Extração de sais em petróleo

Para a extração dos sais foi utilizada uma mesa incubadora com agitação orbital (modelo TE-420, Tecnal, Brasil) e frascos de polipropileno com capacidade máxima de 15 e 50 mL. Além disso, outros equipamentos de uso comum em laboratório também foram utilizados, como estufa convencional com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil), duas balanças analíticas (modelo AG 245, Mettler Toledo e modelo M2P, Sartorius, Brasil) com resolução de 0,0001 g e 0,001 mg, respectivamente, além de uma centrífuga (modelo NT825, Nova Técnica, Brasil).

3.1.3 Caracterização das amostras de petróleo

Para a determinação de cloreto, segundo a norma ASTM D 6470, foi utilizado um titulador automático equipado com um eletrodo íon-seletivo de Ag^+ (modelo 6.0502.180, Metrohm, Suíça). Para a extração dos sais foi utilizado um balão de fundo redondo (com capacidade máxima de 1 L), um termostato, uma manta de aquecimento e um condensador de refluxo. A separação das fases foi feita utilizando um funil de extração e a fase aquosa foi filtrada em papel filtro (Whatmann n° 41 ou similar).

A determinação de cloro total foi feita por IC após decomposição por MIC. Para isso, foi utilizado um forno de micro-ondas (modelo Synthos 3000, Anton Paar, Áustria) com capacidade para 8 frascos de quartzo de 80 mL de volume interno. O sistema possui condições máximas de temperatura e pressão de 280 °C e 80 bar, respectivamente. Além disso, os suportes de quartzo utilizados neste procedimento foram desenvolvidos no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria.

Para a determinação de cloreto por IC, foi utilizado um cromatógrafo de íons (modelo 850 Professional IC, Metrohm) equipado com um detector de condutividade, uma supressora química e um amostrador automático. Foi utilizada uma coluna de troca iônica de grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico) com 250 x 4 mm de d.i. e 5 µm de diâmetro de partícula (modelo Metrosep A Supp 5, Metrohm), com vazão máxima de 0,8 mL min⁻¹ e faixa de pH de trabalho de 3 a 12. Foi também utilizada uma pré-coluna, preenchida com o mesmo material da coluna de troca iônica, com 5 x 4 mm de diâmetro (modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard, Metrohm). Além disso, a vazão da bomba foi ajustada em 0,7 mL min⁻¹ e foi utilizada uma alça de amostragem de 100 µL.

O teor de água foi determinado por titulação Karl Fischer utilizando um titulador automático (modelo 836 Titrand, Metrohm) equipado com um eletrodo de platina (modelo 8.109.1306, Metrohm) e um módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm). Para a determinação do teor de sedimentos foi utilizado um sistema de filtração a vácuo, composto por um kitassato de vidro com capacidade de 1 L, um funil de vidro sinterizado, uma bomba de vácuo (modelo MA 058, Marconi, Brasil) e uma membrana de Nylon com porosidade de 0,45 µm (Sorpline Technologie, Brasil).

3.2 REAGENTES

A água ultrapura utilizada em todos os experimentos foi previamente destilada e deionizada em uma coluna de troca iônica convencional e, posteriormente, purificada em sistema Milli-Q® (Merck, Alemanha) com resistividade final de 18,2 MΩ cm. A limpeza de vidrarias e materiais foi feita com querosene (Guanabara, Brasil) e tolueno P.A. (Synth, Brasil). Para a solubilização dos petróleos foi utilizado tolueno grau HPLC (Sigma-Aldrich, EUA), quando necessário.

O teor de água foi determinado usando reagente Karl Fischer (Hydranal Composite 5, Honeywell, EUA) e para a dissolução do petróleo foi utilizada uma mistura de tolueno e metanol (Vetec, Brasil), na proporção 3:1. Para a caracterização das amostras quanto ao teor de sedimentos, foi utilizada uma membrana de Nylon com diâmetro de poro de 0,45 μm (Sorblin Technologie) e tolueno grau HPLC como solvente.

Para o procedimento de determinação de sais em petróleo, conforme o método padrão ASTM D 6470, foi utilizado xileno (Neon, Brasil), acetona (Dinâmica, Brasil) e álcool isopropílico (Vetec). Para a determinação de cloretos por titulação potenciométrica, foi utilizada uma solução preparada a partir do sal de AgNO_3 (Vetec), previamente padronizada com NaCl P.A. (Vetec) como padrão primário. O mesmo sal foi utilizado para a preparação da solução estoque de cloreto (1000 mg L^{-1}), utilizada para o preparo das soluções de referência. O sal foi previamente seco em estufa a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e foi dissolvido em água ultrapura. As soluções de referência foram preparadas através da diluição da solução estoque em água. As mesmas soluções de AgNO_3 e de NaCl foram utilizadas para a construção da curva de calibração necessária à análise colorimétrica.

Oxigênio, com pureza de 99,5% (White Martins, Brasil) e ar comprimido foram utilizados para a pressurização dos frascos no procedimento de MIC e para a secagem das vidrarias e dos materiais necessários, respectivamente. Hidróxido de amônio (Merck) 100 mmol L^{-1} , utilizado como solução absorvedora no procedimento de MIC, foi preparado através da diluição do respectivo sal em água ultrapura. Nitrato de amônio (Merck) como solução 6 mol L^{-1} utilizada como iniciador da combustão foi preparada a partir da dissolução do sal (previamente seco em dessecador por 24 h) em água.

Para a determinação de cloreto por IC, a fase móvel foi preparada a partir da dissolução de carbonato de sódio (Merck) e bicarbonato de sódio (Merck) em água, na concentração de $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ e 1 mmol L^{-1} , respectivamente. Uma solução de ácido sulfúrico 50 mmol L^{-1} , utilizada para regeneração da coluna de supressão química do instrumento de IC, foi preparada a partir da diluição de H_2SO_4 P.A. (Merck) em água.

O cromato de potássio (Merck) foi usado para a reação de cor no método colorimétrico. Ácido sulfúrico (Merck) e hidróxido de sódio (Vetec) foram usados para ajustar o pH em experimentos específicos. Alguns solventes orgânicos foram

utilizados e investigados para extração, como óleo mineral (previamente filtrado a vácuo), querosene (Guanabara), xileno (Neon), acetato de etila (Merck), acetona (Dinâmica) e álcool isopropílico (Vetec). Desemulsificante (Dissolvan 961) também foi utilizado em alguns experimentos.

3.3 AMOSTRAS

As 5 amostras de petróleo utilizadas neste trabalho foram recebidas do Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras como sendo óleos médios da camada pré-sal ou similares, os quais foram identificadas como “P1”, “P2”, “P3”, “P4” e “P5”. Tratam-se de emulsões naturais, contendo teores de água e sedimentos relativamente elevados, segundo dados fornecidos pelo CENPES, apresentando °API de 25 a 29 após dessalinização. As amostras P1, P2 e P3 foram utilizadas para a otimização dos procedimentos de extração. Por fim, o método foi aplicado às demais para avaliar sua robustez.

3.4 PROCEDIMENTOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

As três amostras (P1, P2 e P3) foram inicialmente caracterizadas quanto ao teor de água, teor de sedimentos e teor de sais, seguindo as normas ASTM. Todos os procedimentos de caracterização foram executados, no mínimo, em triplicata.

3.4.1 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água nas amostras de petróleo foi feita utilizando o método de Karl Fischer com titulação potenciométrica (ASTM D 4377, 2011). Para tanto, uma massa conhecida de petróleo (cerca de 0,5 g para o petróleo P1, 0,8 g para o P2 e 0,08 g para o P3) foi transferida para um copo de titulação com o auxílio de uma seringa. A amostra foi dissolvida em, aproximadamente, 25 mL de tolueno e metanol na proporção 3:1, respectivamente. Por fim, a mistura foi titulada com o reagente comercial Hydranal Composite 5®. O ponto final foi detectado por um eletrodo de platina e identificado diretamente pelo software do equipamento.

3.4.2 Determinação do teor de sedimentos

As amostras foram caracterizadas quanto ao teor de sedimentos conforme uma adaptação na norma ASTM D 4807. Para isso, cerca de 0,5 g do petróleo P1, 0,5 g do petróleo P2 e 0,1 g do petróleo P3 foram solubilizados em 100 mL de tolueno aquecido a 90 °C. Posteriormente, a mistura aquecida foi filtrada a vácuo em uma membrana de Nylon de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro. A membrana foi seca em estufa convencional com circulação de ar a 105 °C, durante 15 min, antes e após o procedimento de filtração. O teor de sedimentos foi calculado com base na diferença de massa da membrana antes e após a filtração. Por fim, a massa residual foi relacionada com a massa de amostra utilizada (ASTM D 4807, 2015).

3.4.3 Determinação do teor de sais

Para a extração de sais (determinado como Cl⁻), seguindo a norma ASTM D 6470, 40 g de óleo foram dissolvidos em 70 mL de xileno aquecido (65 °C) e transferidos para um balão de fundo redondo, adaptado com condensador de refluxo, manta de aquecimento e agitação magnética. Após a dissolução completa do óleo, 25 mL de álcool isopropílico, 15 mL de acetona e 125 mL de água ultrapura foram transferidos ao frasco de extração e a mistura foi aquecida ao ponto de ebulição por 15 min. Após a separação das fases (entre 5 e 10 min), a fração aquosa foi filtrada e a determinação de cloreto foi feita por titulação potenciométrica a partir da reação de precipitação dos íons cloreto com nitrato de prata 6470, 2015.

3.4.4 Determinação do teor de cloro total

A determinação do teor de cloro total foi feita por IC após decomposição por MIC. Para a MIC, cerca de 50 mg de amostra foram pesados em 2 discos de papel filtro e transferidos para o suporte de quartzo contendo um terceiro disco de papel filtro, previamente umedecido com 50 µL de iniciador de combustão (NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹), de acordo com um procedimento previamente desenvolvido (PINTO, 2019). O suporte de quartzo contendo os papéis filtro com a amostra e o umedecido com o iniciador foi transferido para um frasco de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora (NH₄OH 100 mmol L⁻¹). Por fim, os frascos foram fechados, fixados ao rotor, pressurizados com 20 bar de O₂ e submetidos ao seguinte programa de

irradiação: 1400 W por 5 min e 0 W por 20 min (para o resfriamento dos frascos e da solução). Os digeridos foram avolumados a 25 mL com água ultrapura. Após cada procedimento, os frascos foram descontaminados com 6 mL de HNO₃ (65% m m⁻¹), com o seguinte programa de irradiação: 1400 W por 10 min e 0 W por 20 min (resfriamento).

3.5 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE CLORETO EM PETRÓLEO UTILIZANDO DISPOSITIVO PORTÁTIL

3.5.1 Desenvolvimento de método miniaturizado para extração de sais em petróleo

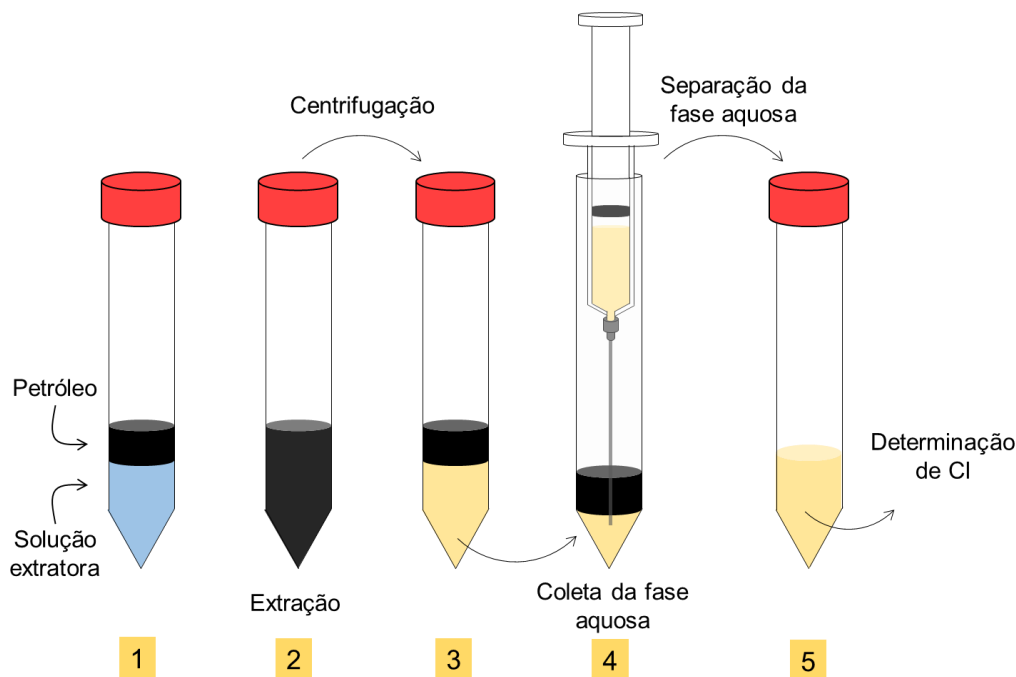
3.5.1.1 Experimentos univariados

Inicialmente, foram feitos alguns experimentos univariados, a fim de avaliar a influência da massa de amostra (0,25; 0,5 ou 1 g) e do tipo de solvente (óleo mineral, querosene, tolueno, xileno, acetato de etila, acetona ou isopropanol) na eficiência de extração. Essas avaliações foram feitas para três amostras de petróleo (P1, P2 e P3), utilizando a mesa incubadora com agitação orbital e em dois frascos extratores (com capacidade volumétrica máxima de 15 e 50 mL). O tempo de extração (30 min), a temperatura (50 °C) e o volume de solução extratora (5 mL) foram mantidos constantes em todas as investigações.

Por fim, foi avaliada a concentração de desemulsificante (0, 1, 5, 10 ou 15% m m⁻¹), calculada a partir da massa de petróleo previamente selecionada. Todos estes experimentos foram feitos em frascos extratores de 15 ou 50 mL e, no mínimo, em triplicada (n = 3).

Após cada procedimento de extração, os extratos foram centrifugados por 5 minutos e a fração aquosa foi coletada com o auxílio de uma seringa para posterior determinação de cloreto por titulação potenciométrica e por análise colorimétrica. Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e pelo teste t de *Student* ambos em um intervalo de confiança de 95% usando o software GraphPad InStat®, versão 3.0. Na Figura 3 está mostrado um esquema representativo da sequência de etapas, envolvendo pesagem (1), extração (2), centrifugação (3), coleta da fase aquosa (4) e quantificação (5).

Figura 3 - Esquema representativo da sequência de etapas para a extração de cloreto em petróleo.



3.5.1.2 Otimização multivariada

Um planejamento de experimentos do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) foi feito para elaborar dois modelos matemáticos que possibilitassem a obtenção de superfícies de resposta e, a partir disso, definir as melhores condições para extração. Nesse contexto, para a realização do planejamento DCCR foi feito um planejamento fatorial completo 2^4 , incluindo 8 pontos axiais com 3 repetições no ponto central, totalizando 27 experimentos, utilizando a amostra P2 e o frasco extrator de 50 mL. As variáveis independentes avaliadas neste estudo foram selecionadas a partir dos resultados obtidos nos experimentos em modo univariado, sendo elas: a massa de amostra (0,10 a 0,90 g), o tempo de extração (5 a 45 min), a temperatura (40 a 60 °C) e o volume de solvente (0,10 a 3,90 mL) ou a concentração de desmulsificante (0,10 a 1,90% m m⁻¹). A variável resposta foi a concentração de cloreto (Y_1) no extrato aquoso obtida por titulação potenciométrica.

Neste contexto, foram propostos dois planejamentos DCCR: um conjunto de experimentos utilizando solvente e um outro conjunto utilizando desmulsificante. Ambos os planejamentos foram feitos utilizando a mesa incubadora com agitação orbital. Os modelos foram identificados como delineamento "A" (para os

experimentos utilizando solvente) e “B” (para os experimentos utilizando desemulsificante). Os valores reais e codificados utilizados nos experimentos do delineamento A estão dispostos na Tabela 3 e os valores reais e codificados utilizados nos experimentos do delineamento B estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores reais e codificados utilizados no delineamento A para avaliação da eficiência de extração de cloreto.

Variáveis	Código	Níveis				
		-2	-1	0	+1	+2
Massa de amostra, g	x ₁	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
Tempo, min	x ₂	5	15	25	35	45
Temperatura, °C	x ₃	40	45	50	55	60
Volume de solvente, mL	x ₄	0,100	1,05	2,00	2,95	3,90

Tabela 5 - Valores reais e codificados utilizados no delineamento B para avaliação da eficiência de extração de cloreto.

Variáveis	Código	Níveis				
		-2	-1	0	+1	+2
Massa de amostra, g	x ₁	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
Tempo, min	x ₂	5	15	25	35	45
Temperatura, °C	x ₃	40	45	50	55	60
Desemulsificante, %	x ₄	0,10	0,55	1,00	1,45	1,90

Os resultados experimentais foram avaliados utilizando o software StatSoft Statistica Enterprise, (StatSoft Statistica Software, Oklahoma, EUA, versão 10.0). Por fim, foram feitas avaliação de ambos os métodos analíticos segundo métricas sustentáveis, utilizando a calculadora Analítica GREEnness (*AGREEnness calculator*) (PENA-PEREIRA, et al., 2020).

3.5.2 Desenvolvimento do método colorimétrico para determinação de cloreto

3.5.2.1 Avaliações iniciais

O modo de calibração multivariada por regressão PLS foi selecionado diretamente no aplicativo PhotoMetrix PRO e o modelo foi plotado considerando os valores dos histogramas RGB. Os primeiros experimentos foram conduzidos utilizando 1 mL de solução de referência (de 50 a 500 mg L⁻¹), seguido da adição de

uma solução padrão de AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em quantidade estequiométrica (calculada a partir da concentração de cloreto no último ponto da curva de calibração). Por fim, foi feita a adição do cromato de potássio 5% ($v v^{-1}$) para mudança de cor. Todas as imagens foram obtidas 30 s após a adição do cromato de potássio, com região de interesse (ROI) de 64×64 , com a iluminação máxima do dispositivo (80 lx) e com a câmera endoscópica cerca de 0,007 cm de distância do microtubo de 2 mL (distância mensurada utilizando um paquímetro).

Considerando o procedimento descrito acima, inicialmente foi feita a avaliação da razão Ag:cromato de potássio nas seguintes proporções molares 5:1; 2,5:1; 1:1; 1:2,5 ou 1:5. Nestes experimentos, os volumes de solução de referência (1 mL), de nitrato de prata (150 μL) e de cromato de potássio (145 μL) foram mantidos constantes, perfazendo um volume total de aproximadamente 1,3 mL. Para manter o volume constante no interior do frasco, foram feitas diluições sucessivas do nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e do cromato de potássio 5%, quando necessário. A melhor proporção foi definida conforme o a avaliação da curva de calibração e suas figuras de mérito, tais como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro médio quadrático da calibração (RMSEC, do inglês *root mean square error of calibration*), a raiz quadrada do erro médio de calibração cruzada (RMSECV, do inglês *root mean square error of cross validation*) e a raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP, do inglês *root mean square error of prediction*), além da análise do gráfico dos resíduos.

3.5.2.2 Definição de parâmetros de medição

Com a proporção de Ag:cromato de potássio fixada, foi feito um planejamento de experimentos do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) para obter os melhores valores de intensidade de cor nos canais RGB. Os dados experimentais foram avaliados utilizando o software StatSoft Statistica Enterprise, (StatSoft Statistica Software, Oklahoma, EUA, versão 10.0). Na Tabela 3 estão mostrados os níveis codificados e os valores reais para cada variável independente, sendo elas a iluminação (29,8 a 80,2 lx), o volume total no interior do frasco (783 a 1637 μL) e a distância focal (0,007 a 2,193 cm). As variáveis resposta foram os canais vermelho (Y_1), verde (Y_2) e azul (Y_3).

O delineamento experimental foi composto por 12 experimentos com quatro repetições do ponto central (realizados de forma aleatória) e com quatro replicatas ($n = 4$) em cada experimento. A medição da intensidade da luz do LED foi feita a partir de cinco replicatas ($n = 5$), utilizando o aplicativo (CPU-Z para Android, versão 1.29, 2019), disponível no Google Play Store. O volume de solução foi calculado de forma a manter a proporção Ag:cromato de potássio. A distância focal foi medida utilizando marcações feitas diretamente na câmera endoscópica com um paquímetro.

Tabela 6 - Valores reais e codificados utilizados no delineamento experimental para otimização das condições para determinação colorimétrica de cloreto no dispositivo portátil.

Variáveis	Código	Níveis				
		-2	-1	0	+1	+2
Intensidade de luz, lx	x ₁	29,8	40,0	55,0	70,0	80,2
Volume de solução, µL	x ₂	783	956	1210	1464	1637
Distância focal, cm	x ₃	0,007	0,450	1,100	1,750	2,193

Nas melhores condições obtidas a partir do planejamento DCCR, foi feita a avaliação do tempo para a captura das imagens (15, 30, 60 e 120 s), da região de interesse (8 x 8, 16 x 16, 32 x 32, 64 x 64 ou 96 x 96 pixels) e da faixa de trabalho da curva de calibração (10 a 100 mg L⁻¹, 100 a 500 mg L⁻¹ e 100 a 1000 mg L⁻¹).

3.5.2.3 Definição dos parâmetros analíticos do método de determinação colorimétrica

Os resultados da regressão PLS foram avaliados de acordo com o número de fatores, como R², inclinação, interceptação, RMSEC, RMSECV e RMSEP. O limite de detecção (3σ) e o limite de quantificação (10σ) foram calculados considerando a concentração média e o desvio padrão de dez medições do branco de acordo com a recomendação da IUPAC (CURRIE, 1995). Estes valores (em mg L⁻¹) foram convertidos em mg g⁻¹ considerando a massa de amostra e o volume de fase aquosa (5 mL) utilizados no preparo das mesmas.

A exatidão do método proposto foi avaliada pela comparação dos resultados com técnicas de referência, como a titulação potenciométrica e a cromatografia de íons. Os dados foram avaliados usando análise de variância (ANOVA) seguida por

teste t de *Student* em um intervalo de confiança de 95% usando o software GraphPad InStat®, versão 3.0.

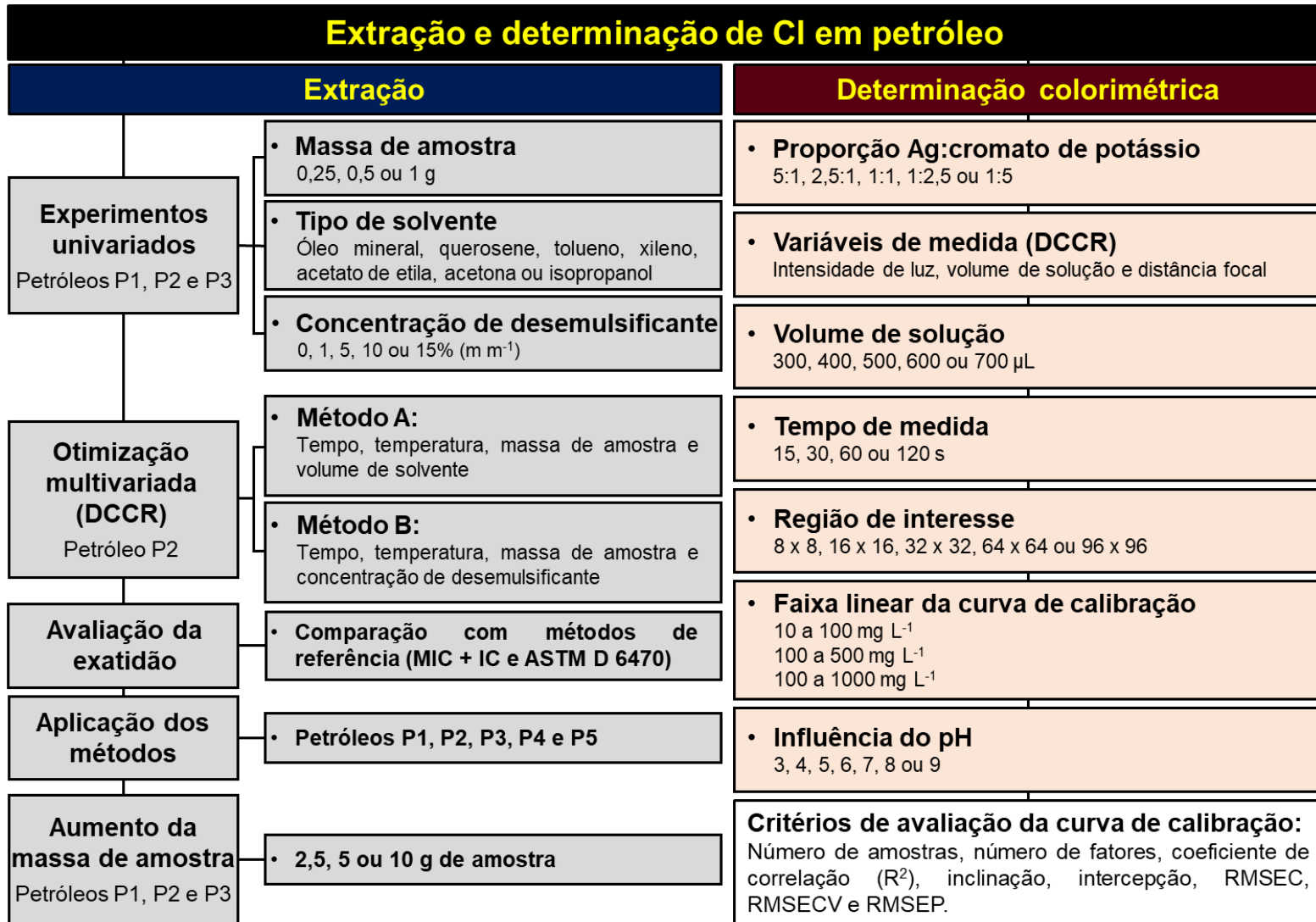
3.5.2.4 *Influência do pH*

A influência do pH na reação colorimétrica entre cloreto, nitrato de prata e cromato de potássio foi avaliada. Para isso, foi obtida uma curva de calibração preparada em água ultrapura (pH 5,5, sem qualquer ajuste). Posteriormente, um conjunto de soluções de referência em uma faixa de pH de 3 a 9, com variação a cada unidade, foram determinadas pelo modelo obtido utilizando o PhotoMetrix PRO. O pH das soluções de referência de cloreto foi determinado por potenciometria e previamente ajustado com a adição H_2SO_4 e NaOH, conforme necessário. As soluções (em seu respectivo pH) foram transferidas ao microtubo de 2 mL, onde foram adicionados os reagentes para a determinação colorimétrica (nitrato de prata e cromato de potássio). As imagens foram obtidas ($n = 4$) e os resultados foram comparados estatisticamente (ANOVA) com aqueles considerados de referência (obtidos com soluções de referência preparadas no mesmo pH da curva de calibração que era de 5,5).

3.6 RESUMO DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os parâmetros de extração foram avaliados visando obter uma extração efetiva dos sais de cloro presentes na matriz, gerando extratos que atendam às demandas da técnica de medida, para explorar o equilíbrio de precipitação em fase aquosa, viabilizando a análise colorimétrica. Adicionalmente, os parâmetros da curva de calibração foram analisados a fim de obter o melhor modelo matemático por PLS capaz de explicar os resultados e com um baixo erro de previsão. Na Figura 4 é mostrado um fluxograma geral de todos os procedimentos experimentais avaliados envolvidos nesse estudo.

Figura 4 - Fluxograma dos procedimentos experimentais avaliados neste estudo.



4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste tópico estão abordados os resultados obtidos pela caracterização físico-química das amostras de petróleo utilizadas neste trabalho. Posteriormente, estão apresentados os resultados para o desenvolvimento de um método de extração miniaturizado para se adequar à determinação colorimétrica com o dispositivo portátil. Na sequência, estão apresentados e discutidos os resultados para a otimização da medição colorimétrica. Por fim, está apresentada a avaliação da exatidão do método proposto, bem como o cálculo para estimar os aspectos verdes do método proposto em comparação com a ASTM D 6470, utilizando a métrica *AGREEnness calculator* (PENA-PEREIRA, et al., 2020).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

Inicialmente, as três amostras de petróleo *in natura* (P1, P2 e P3) utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho foram caracterizadas quanto ao teor de água, teor de sedimentos, teor de sais e concentração de cloro total. Os resultados estão compilados na Tabela 6.

Tabela 7 - Caracterização das amostras de petróleo P1, P2 e P3 utilizadas para a otimização do método proposto, n = 3.

Propriedade	Amostra P1	Amostra P2	Amostra P3
Teor de água, % (m m ⁻¹)	8,23 ± 0,16	2,52 ± 0,05	78,3 ± 1,2
Teor de sedimento, % (m m ⁻¹)	2,77 ± 0,33	1,15 ± 0,12	2,47 ± 0,35
Teor de sais, % (m m ⁻¹) ^{a,b}	2,67 ± 0,22	0,685 ± 0,067	5,11 ± 0,39
Teor de cloreto, mg g ⁻¹ ^a	16,2 ± 1,3	4,16 ± 0,41	31,0 ± 2,4
Cloro total, mg g ⁻¹ ^c	14,7 ± 2,0	3,59 ± 0,33	18,8 ± 2,0

^a Obtido de acordo com a norma ASTM D 6470. ^b Expresso em percentual de NaCl como recomenda a norma ASTM D 6470. ^c Obtido por IC após MIC.

Foi possível observar a diferença de propriedades entre as amostras. Além disso, por tratarem-se de emulsões naturais, não foi possível fazer a determinação de outros parâmetros comuns, como densidade, viscosidade e °API, uma vez que são medições que apresentam interferência, principalmente para amostras contendo elevados teores de água, sais e sedimentos. Por fim, é sabido que são emulsões de

óleos médios, do pré-sal ou pós sal e de difícil dessalgabilidade, o que embasa a necessidade de um protocolo simples, eficiente e robusto, para a caracterização do teor de sais nessas amostras.

Destaca-se que a faixa de aplicação da norma ASTM D 6470 (utilizada para a determinação de sais em petróleo e derivados) é de 0,0005 a 0,15% (m m^{-1}). Embora o teor salino das três amostras seja superior à faixa de aplicação da norma, os resultados para as amostras P1 e P2 não apresentaram diferença estatística significativa (teste t de *Student*, 95%) com os obtidos por IC após MIC (considerando-se valores de cloro total para essa avaliação).

Entretanto, para o petróleo P3, a concentração de cloreto obtida com a norma ASTM D 6470 foi de $31,0 \pm 2,4 \text{ mg g}^{-1}$, diferindo significativamente (teste t de *Student*, $p < 0,05$) daquele obtido por IC após MIC ($18,8 \pm 2,0 \text{ mg g}^{-1}$). Nesse sentido, como a concentração de sais foi superior a faixa de aplicação da norma, exclusivamente para esta amostra, o valor de cloreto obtido por IC após MIC foi considerado como de referência para o desenvolvimento dos métodos neste trabalho. Além disso, essa amostra foi caracterizada em outro trabalho (NASCIMENTO, 2020), onde a concentração de Cl obtida após a extração por micro-ondas e quantificação por titulação potenciométrica ($15,9 \pm 7,5 \text{ mg g}^{-1}$), apresenta concordância com a obtida por MIC (corroborando com a hipótese de que o valor obtido pela ASTM D 6470 esteja incorreto).

Por outro lado, para as amostras de petróleo P1 e P2, foram considerados como de referência os obtidos com a norma ASTM D 6470, sendo de $16,2 \pm 1,3 \text{ mg g}^{-1}$ para a amostra P1 e de $4,16 \pm 0,41 \text{ mg g}^{-1}$ para a amostra P2, visto que nestes casos nenhuma diferença estatística (teste t de *Student*) foi observada entre os valores pela norma ASTM D 6470. Além das limitações dependendo da característica do petróleo e da faixa de concentração abrangida, a norma requer mais de 200 mL de uma mistura de solventes orgânicos (75 mL de xileno, 25 de álcool isopropílico e 105 mL de acetona), demonstrando a necessidade de otimização de um método com menor consumo de solventes e geração de resíduos.

4.2 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE CLORETO EM PETRÓLEO UTILIZANDO DISPOSITIVO PORTÁTIL

A análise colorimétrica é uma ferramenta útil para investigações em meio aquoso (na ausência de interferentes) ou para aplicações em amostras menos complexas e com menor intensidade de cor, visto que o desenvolvimento da reação colorimétrica é dependente destas características. Nesse sentido, algumas aplicações são dificultadas, sendo necessário o pré-tratamento da amostra para separar e/ou isolar o(s) analito(s) da matriz, transferindo-o(s) para uma fase adequada, a fim de explorar o equilíbrio químico envolvido. Geralmente, essas reações são facilitadas em meio aquoso, o que justifica a busca por estratégias para ter o analito em meio aquoso. É nesse contexto que o presente trabalho está inserido, visto que o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com os analitos diluídos ou dispersos em uma fase com estas características. Ainda, possui coloração preta, impossibilitando a análise *in natura*. Para contornar esta questão, uma série de experimentos foi proposta conforme descrito a seguir, a fim de obter extratos compatíveis com a análise colorimétrica.

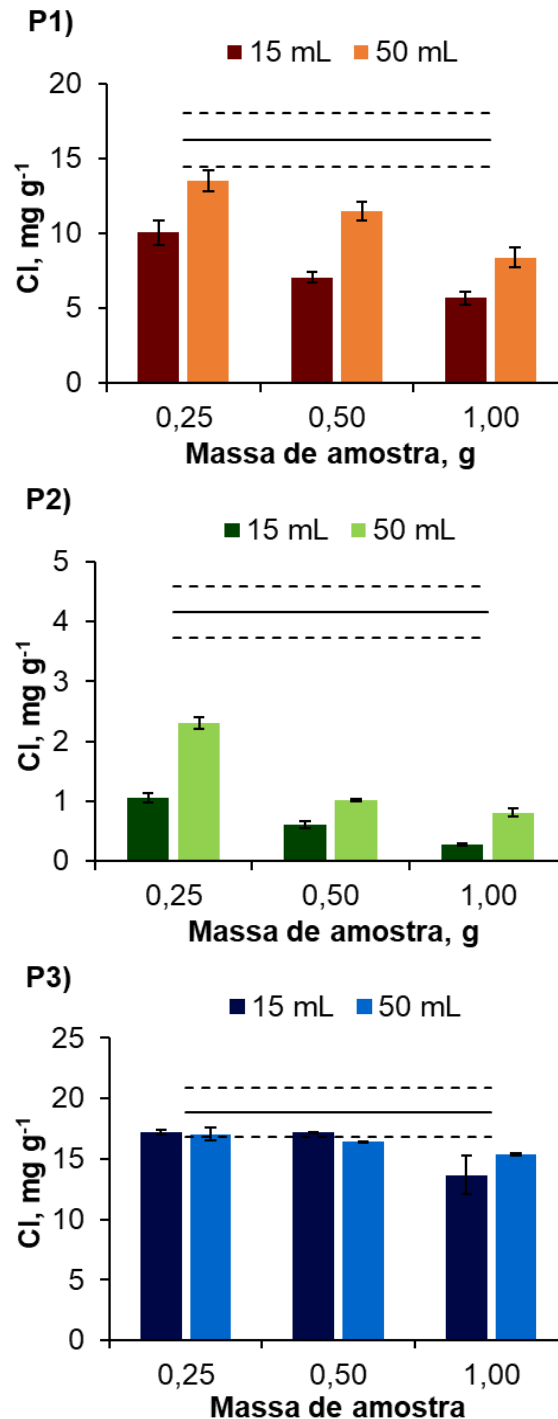
4.2.1 Desenvolvimento de método de extração miniaturizado para cloreto em petróleo

4.2.1.1 Influência da massa de petróleo na eficiência de extração

Inicialmente, foi avaliada a influência da massa de amostra na eficiência de extração. Para isso, diferentes massas de amostra (0,25, 0,5 e 1 g) foram submetidas à extração. Como ponto de partida para definir a composição da solução extratora, foi feita a extração utilizando 2 mL de tolueno (para a solubilização das amostras) e 5 mL de água ultrapura (como solução de extração). Após 30 min de agitação a 200 rpm e 50 °C, os extratos foram centrifugados e a determinação foi feita por titulação potenciométrica. Os resultados (em mg g⁻¹), obtidos por titulação potenciométrica, estão apresentados na Figura 5 onde as barras representam a média e seu respectivo desvio padrão (n = 3). Os valores foram comparados com os de referência obtidos pela ASTM D 6470 para os petróleos P1 e P2 e por IC após MIC para o petróleo P3 (representados pelas linhas contínuas) e seu respectivo

desvio padrão (linhas tracejadas superiores e inferiores) utilizando a análise de variância (ANOVA) seguido pelo *test t* de *Student*. Essa lógica foi a mesma utilizada ao longo do estudo e utilizada para os demais gráficos e avaliações, exceto quando explicitada uma estratégia distinta.

Figura 5 - Concentração de cloreto em petróleo obtida por titulação potenciométrica após a extração utilizando diferentes massas de amostras, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 2 mL de tolueno, 5 mL de água, 30 min, 50 °C, 200 rpm. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (---) do valor de referência (n = 3).



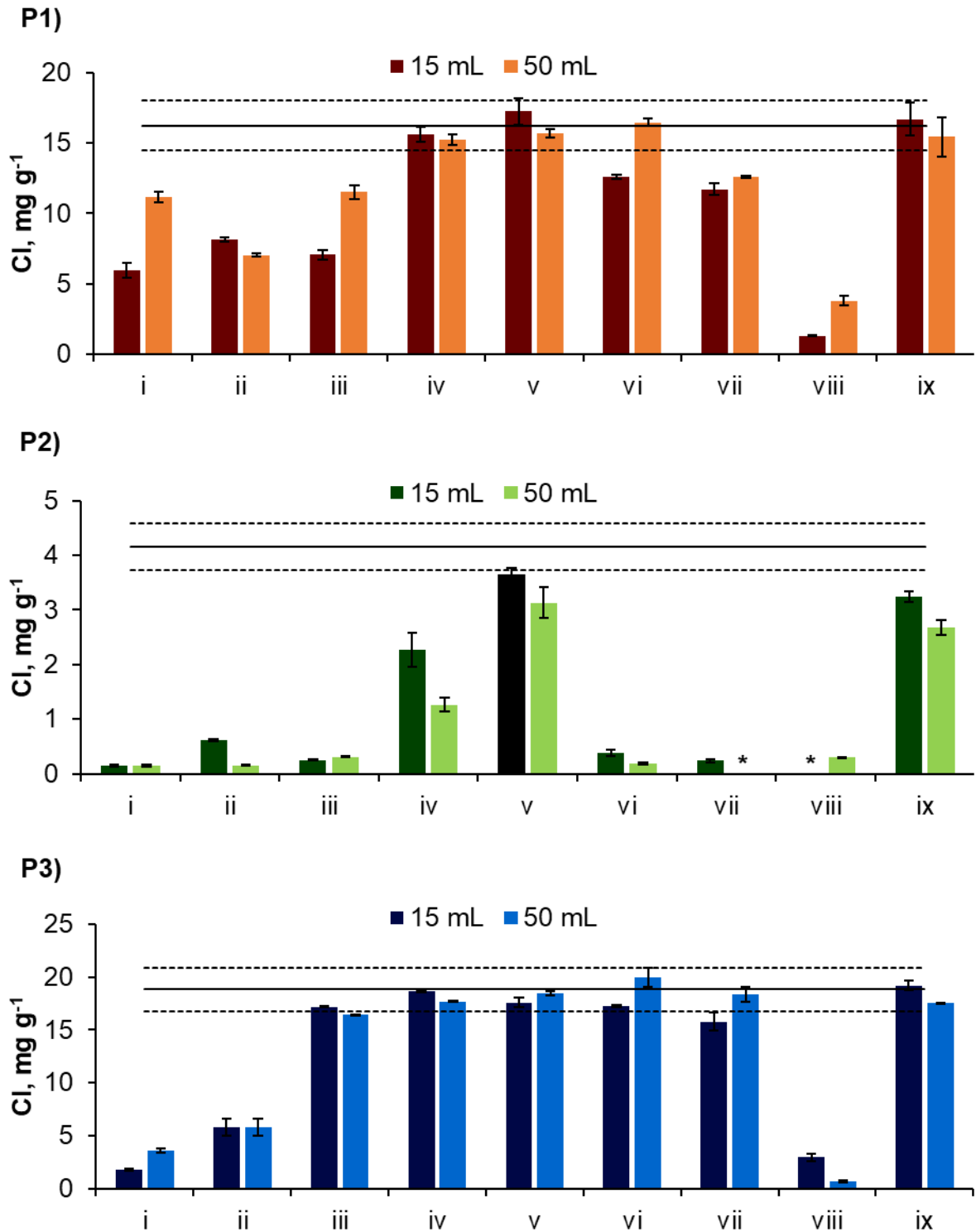
Com base nos resultados obtidos foi observada uma redução na eficiência de extração em função do aumento da massa de amostra. Com relação aos petróleos P1 e P2 essa tendência foi ainda mais pronunciada. Para o petróleo P1 e P2 foi

observada uma menor eficiência utilizando os frascos de 15 mL em relação aos de 50 mL, possivelmente porque a interação entre a fase extratora e o petróleo foi dificultada devido ao menor tamanho do frasco de 15 mL. No entanto, para a amostra P3 (que contém maior teor de água), os resultados foram similares. Apesar de nenhuma das massas avaliadas terem sido adequadas para a extração quantitativa de cloreto nos três petróleos, a massa de 0,5 g foi selecionada para o ponto central do planejamento experimental multivariado do tipo DCCR por tratar-se de uma massa intermediária (minimizando possíveis erros de amostragem em função da homogeneidade).

4.2.1.2 Avaliação do uso e do tipo de solvente orgânico na eficiência de extração

Em busca de uma abordagem mais “verde”, sete diferentes solventes foram avaliados em termos de eficiência de extração para as três amostras de petróleo, sendo eles: óleo mineral, querosene, xileno, acetato de etila, acetona e isopropanol. Além disso, duas condições na ausência de solvente também foram avaliadas, uma utilizando somente água na etapa de extração e a outra utilizando água e 5% de desemulsificante. Os experimentos foram feitos para as três amostras de petróleo (P1, P2 e P3), utilizando 0,5 g de óleo em ambos os frascos de extração (15 ou 50 mL). Os parâmetros de extração (50 °C, 30 min, 200 rpm) e o volume de solvente (2 mL) foram mantidos constantes em todos os experimentos. É importante salientar que em todos os experimentos sempre foram utilizados 5 mL de água, para compor a fase aquosa para a qual se objetivava extrair o cloreto. Os resultados foram obtidos por titulação potenciométrica e estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Concentração de cloreto em petróleo obtida por titulação potenciométrica para solventes de extração distintos, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 0,5 g de amostra, 2 mL de solvente (quando necessário), 5 mL de água, 30 min, 50 °C, 200 rpm. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (---) do valor de referência (n = 3).



i - óleo mineral, ii - querosene, iii - tolueno, iv - xileno, v - acetato de etila, vi - acetona, vii - álcool isopropílico, viii - somente água (sem solvente), ix - água (sem solvente) + 5% de demulsificante (m m⁻¹). * Valor obtido inferior ao limite de detecção por titulação potenciométrica (0,106 mg g⁻¹)

Com base nos resultados foi observado que, para o petróleo P1, quatro condições propiciaram recuperações quantitativas de cloreto, onde não foram observadas diferenças estatísticas significativas (ANOVA) em comparação com o valor de referência. Dentre estas, três foram utilizando solventes de extração, sendo: o xileno, o acetato de etila e a acetona (em frasco de 50 mL). Além destas, recuperações quantitativas foram obtidas utilizando 5% de desemulsificante na ausência de solvente (apenas os 5 mL de água), tanto para os frascos de 15 mL quanto de 50 mL. Em geral, nesses experimentos, a eficiência de extração variou de 94 a 106%.

Um comportamento similar foi observado para a amostra de petróleo P3, onde as melhores condições de extração foram obtidas utilizando como solvente: tolueno (em frasco de 15 mL), xileno, acetato de etila, acetona e isopropanol (todos em frasco de 50 mL), além da condição na ausência de solvente (apenas os 5 mL de água) e com a adição de 5% de desemulsificante. Especialmente nos experimentos sem solvente orgânico, a eficiência de extração variou de 91 a 106% e não foram observadas diferenças estatísticas significativas (ANOVA) em comparação com o valor de referência.

Diferentemente das demais, para a amostra de petróleo P2, somente dois solventes apresentaram eficiências de extração superiores a 30%, sendo eles o xileno e o acetato de etila. Dentre esses, a melhor eficiência de extração (88%) foi obtida utilizando o acetato de etila como solvente em frasco de 15 mL.

Somado aos resultados experimentais, foram consultados guias que classificam os solventes orgânicos (CAPELLO, et al., 2007; PRAT, et al., 2015; TOBISZEWSKI, et al., 2015) em uma escala de cores de vermelho a verde em função de seus níveis de toxicidade e riscos de uso, para assim, definir o melhor solvente de extração a ser utilizado em experimentos futuros. Nesse sentido, com base nas informações e dentre os que forneceram melhores resultados, o acetato de etila foi classificado como “verde” “útil”, “preferido” ou “recomendado” em relação aos demais (TOBISZEWSKI, et al., 2015). Portanto, este foi considerado promissor para investigações futuras e foi selecionado para compor um planejamento multivariado de experimentos.

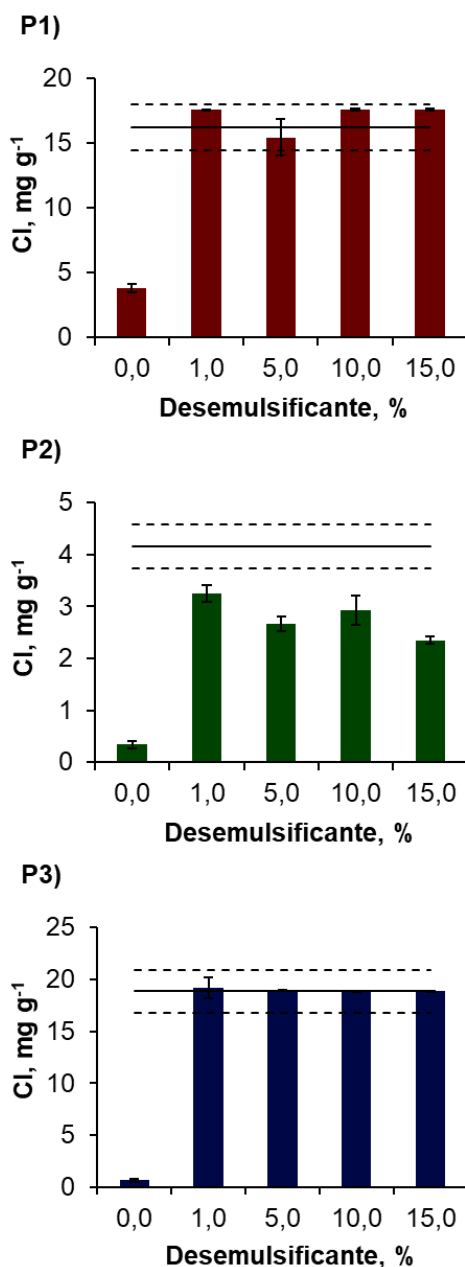
Alternativamente ao uso de solventes, a condição utilizando 5% de desemulsificante apresentou eficiências de extração de 78 e 64% para o petróleo P2 utilizando os frascos de 15 e de 50 mL, respectivamente. Embora tenham sido

observadas diferenças estatísticas (ANOVA) significativas utilizando ambos os frascos, esta condição também foi considerada favorável, pois elimina o uso de solventes orgânicos na etapa de extração e pode contribuir para o método do ponto de vista da química analítica verde. Assim, também foi feito um planejamento multivariado de experimentos contemplando esta condição.

4.2.1.3 Avaliação da concentração de desemulsificante na eficiência de extração

Como a condição sem solvente, utilizando 5% de desemulsificante também foi considerada promissora, foi feita a avaliação da influência de sua concentração (1, 5, 10 e 15% $m\ m^{-1}$) na eficiência de extração. Os resultados foram comparados com os obtidos em experimentos na ausência de desemulsificante (utilizando somente petróleo e água no processo de extração, condição apresentada como “0” nos próximos resultados). Os experimentos foram feitos para as três amostras de petróleo (P1, P2 e P3), utilizando 0,5 g de amostra e frasco extrator de 50 mL (visto que foi observada uma influência da geometria do frasco extrator, com melhores resultados tendo sido obtidos com frascos de 50 mL). Os parâmetros de extração (50 °C, 30 min, 200 rpm) e o volume de H₂O (5 mL) foram mantidos constantes em todos os experimentos. Os resultados obtidos a partir desta avaliação estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Concentração de cloreto em petróleo obtida por titulação potenciométrica para concentrações de desemulsificante distintos, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 0,5 g de amostra, 5 mL de água, 30 min, 50 °C, 200 rpm. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência (n = 3).



As eficiências de extração para os petróleos P1, P2 e P3 foram de 23; 8 e 3%, respectivamente, na ausência de desemulsificante (condição “0” mostrada na Figura 7). Estas baixas eficiências demonstram a necessidade da utilização de um agente químico na ausência de solvente para favorecer a extração dos sais do petróleo. No caso do desemulsificante, este agente atua na desestabilização das emulsões (gotículas de água dispersas na fase óleo), resultando na separação da água

emulsionada. Por consequência, são extraídos os sais presentes no petróleo, os quais normalmente estão associadas a água emulsionada (DJUVE, et al., 2001; FARAH, et al., 2005; RAMALHO, et al., 2010).

Além disso, com base nos resultados obtidos, nenhuma diferença estatística significativa (ANOVA) foi observada (para as amostras P1 e P3) em comparação com os respectivos valores de referência utilizando 1, 5, 10 ou 15% de desemulsificante, demonstrando que a menor concentração avaliada (1%) é suficiente para resultar em eficiências de extração de 108 e 102% para a amostra P1 e P3, respectivamente. Em contrapartida, para o petróleo P2, foram observadas diferenças estatísticas (ANOVA) para todas as condições avaliadas, com eficiências de extração que variaram de 56 a 78%. Para esta amostra, a melhor eficiência de extração (78%) foi obtida utilizando 1% m m⁻¹ de desemulsificante. Portanto, a partir dos resultados obtidos nos experimentos em modo univariado, esta condição foi considerada como a mais adequada, sendo inserida no ponto central de um planejamento multivariado, com outras três variáveis independentes, sendo elas a massa de amostra, o tempo e a temperatura de extração.

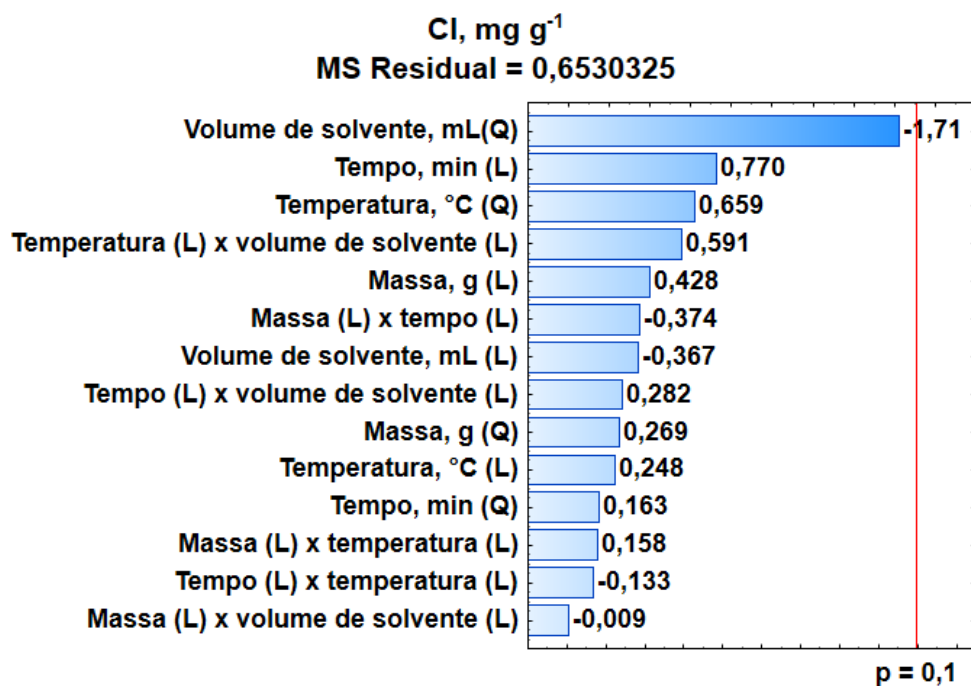
4.2.2 Otimização multivariada

4.2.2.1 Delineamento experimental utilizando acetato de etila para otimização do método de extração miniaturizado - método A (sem desemulsificante)

O planejamento DCCR foi realizado para avaliar os efeitos das variáveis do sistema de extração (massa de amostra, tempo, temperatura e concentração de desemulsificante) e possibilitar a obtenção de superfícies de resposta. Além disso, a utilização de pontos axiais é importante para determinar os termos quadráticos e, com base nas repetições do ponto central, foi possível calcular o erro médio relativo do modelo.

A partir dos resultados experimentais obtidos através do planejamento DCCR para o método A, foi possível obter um diagrama de Pareto (Figura 8) com os efeitos das interações, bem como os efeitos de cada variável independente, em função da variável resposta. Os experimentos foram feitos utilizando a amostra de petróleo P2, no frasco extrator de 50 mL, a 200 rpm e com 5 mL de H₂O como solução extratora.

Figura 8 - Diagrama de Pareto obtido a partir dos efeitos entre as variáveis independentes utilizando acetato de etila como solvente e água como solução extratora para otimização do método A para extração de cloreto em petróleo (amostra P2, n = 1).



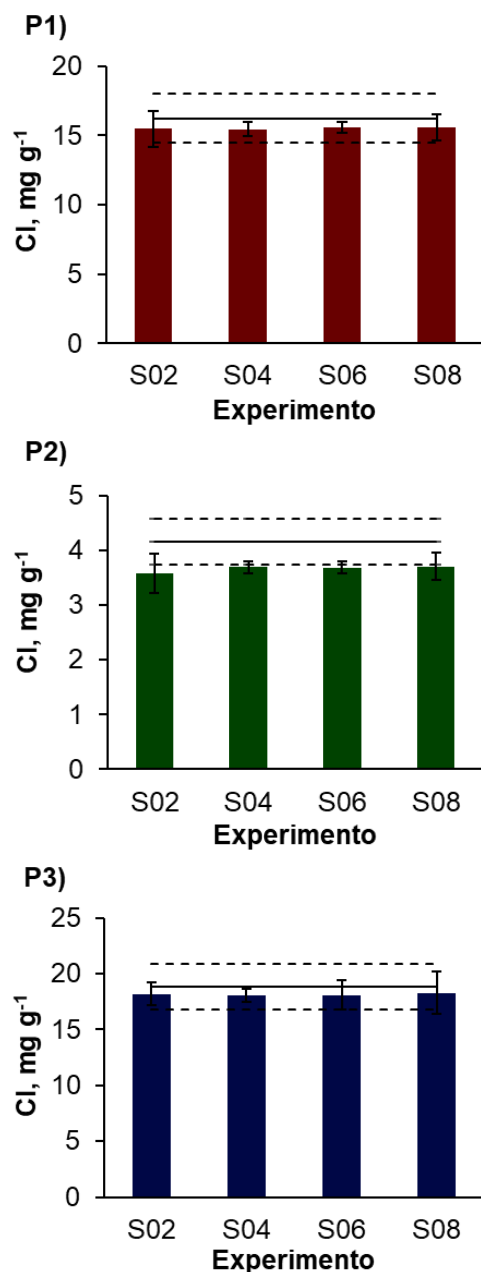
De acordo com o diagrama de Pareto, no modelo utilizando acetato de etila como solvente, nenhuma variável apresentou efeito significativo (em um nível de confiança de 90%). Além disso, foi observado um coeficiente de correlação de 0,389. Tendo em vista que os resultados não tenham sido explicados de forma satisfatória pelo modelo, os mesmos foram avaliados individualmente em termos numéricos de eficiência de extração de cloreto. Os resultados obtidos para cada experimento estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 8 - Condições experimentais e resultados individuais obtidos para cada experimento do delineamento para o método A, utilizando solvente para extração de cloreto de petróleo (amostra P2, n = 1).

Experimento	Massa de amostra, g	Tempo, min	Temperatura, °C	Volume de solvente, mL	Eficiência de extração, %
S01	0,30	15	45	1,05	80
S02	0,70	15	45	1,05	88
S03	0,30	35	45	1,05	85
S04	0,70	35	45	1,05	88
S05	0,30	15	55	1,05	78
S06	0,70	15	55	1,05	87
S07	0,30	35	55	1,05	84
S08	0,70	35	55	1,05	87
S09	0,30	15	45	2,95	53
S10	0,70	15	45	2,95	66
S11	0,30	35	45	2,95	73
S12	0,70	35	45	2,95	68
S13	0,30	15	55	2,95	68
S14	0,70	15	55	2,95	76
S15	0,30	35	55	2,95	74
S16	0,70	35	55	2,95	82
S17	0,10	25	50	2,00	61
S18	0,90	25	50	2,00	55
S19	0,50	5,0	50	2,00	58
S20	0,50	45	50	2,00	75
S21	0,50	25	40	2,00	57
S22	0,50	25	50	0,10	7,0
S23	0,50	25	50	3,90	73
S24	0,50	25	50	2,00	75
S25	0,50	25	50	2,00	64
S26	0,50	25	50	2,00	77

Com base nestes resultados, foram observadas eficiências de extração superiores a 85% em alguns experimentos (S02, S04, S06 e S08), especialmente utilizando um menor volume de solvente (1,05 mL). Entretanto, como os experimentos foram feitos em n = 1, não foi possível fazer uma avaliação estatística em comparação com o valor de referência. Nesse contexto, as quatro condições que apresentaram as melhores eficiências de extração foram aplicadas às amostras P1, P2 e P3. Os experimentos foram feitos em triplicata e os resultados estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Concentração de cloreto em petróleo obtida por titulação potenciométrica após a extração utilizando diferentes condições para a otimização do método A, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 0,7 g de amostra, 1,05 mL acetato de etila, 5 mL de água, 200 rpm. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência (n = 3).



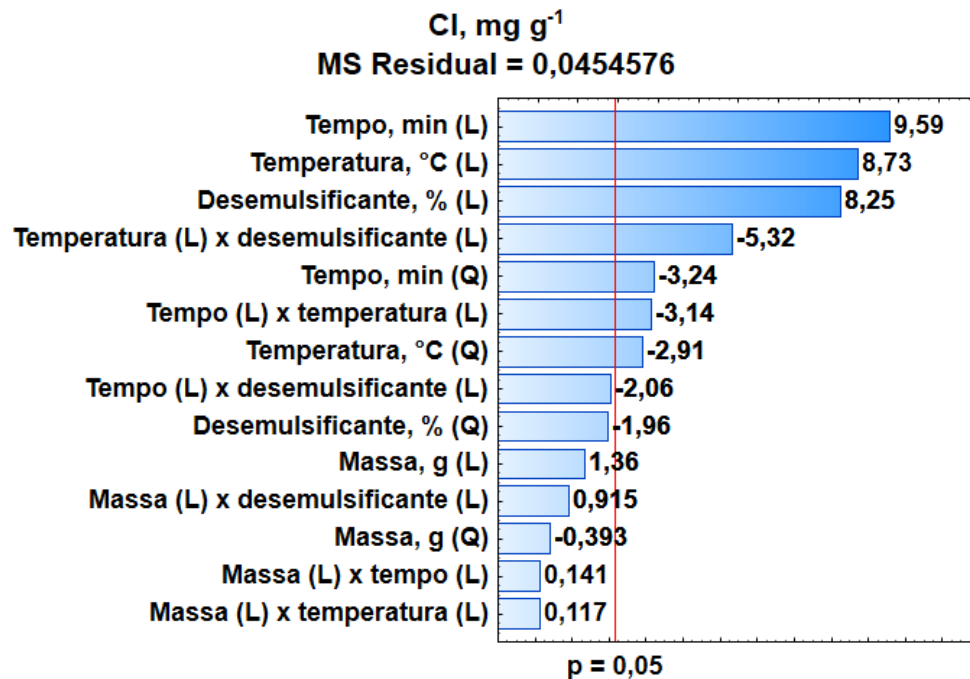
Com base nos resultados, foi possível observar que as eficiências de extração variaram de 95 a 96%, de 86 a 89% e de 96 a 97% para os petróleos P1, P2 e P3, respectivamente. Além disso, não foram observadas diferenças estatísticas significativas (ANOVA) entre as condições estudadas e os valores de referência (para cada petróleo). Dessa forma, a condição investigada no experimento S08 (0,7

g de amostra, 35 min de extração, 55 °C e 1,05 mL de acetato de etila) foi selecionada.

4.2.2.2 Delineamento experimental utilizando desemulsificante para otimização do método de extração miniaturizado B (sem solvente orgânico)

A partir dos resultados experimentais obtidos através do planejamento DCCR para o método B, foi possível obter um diagrama de Pareto (Figura 10) com os efeitos das interações, bem como os efeitos de cada variável independente, em função da variável resposta. Os experimentos foram feitos utilizando a amostra de petróleo P2, no frasco extrator de 50 mL, a 200 rpm e com 5 mL de H₂O como solução extratora.

Figura 10 - Diagrama de Pareto obtido a partir dos efeitos entre as variáveis independentes utilizando desemulsificante e água como solução extratora para otimização do método B para extração de cloreto em petróleo (amostra P2, n = 1).

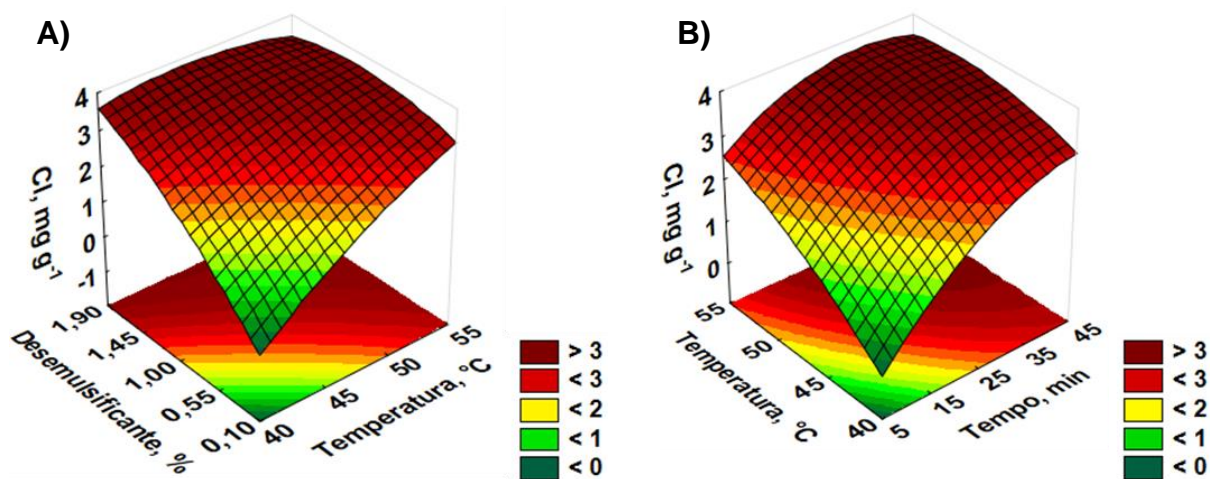


L - Linear, Q - quadrático.

Com base nos resultados foi observado que os efeitos lineares de três variáveis principais (B - tempo de extração, C - temperatura e D - concentração de desemulsificante) e seus respectivos efeitos quadráticos (B² e C²) foram significativos para a obtenção do modelo considerando os parâmetros estudados,

em um intervalo de confiança de 95%. Estas variáveis lineares apresentaram efeitos significativos positivos, indicando que, com o aumento destas, a extração é favorecida. Além disso, interações significativas ($p < 0,05$) foram observadas entre as variáveis lineares temperatura e concentração de desemulsificante, e entre tempo e temperatura, as quais viabilizaram a obtenção das superfícies de respostas apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Superfícies de resposta obtida a partir da interação significativa entre as variáveis avaliadas para a otimização do método B de extração utilizando petróleo (amostra P2). A) concentração de desemulsificante e temperatura; e, B) temperatura e tempo de extração ($n = 1$).



As superfícies de resposta só reforçaram o que já havia sido observado no diagrama de Pareto, onde a extração de cloreto melhorou significativamente com o aumento da concentração de desemulsificante, com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo de extração. Isso aconteceu possivelmente porque os compostos salinos encontram-se incorporados na água emulsionada. Estes resultados eram esperados, visto que o aumento da temperatura reduz a viscosidade do óleo favorecendo o contato entre as fases e, por consequência, a transferência dos sais de cloreto para a fase aquosa é favorecida. Além disso, a eficiência de extração foi melhorada, utilizando maiores períodos de tempo em que os componentes do sistema (petróleo-água-desemulsificante) permaneceram por mais tempo em contato, propiciando assim maiores rendimentos no processo.

Com base nos dados experimentais e seus respectivos coeficientes de regressão (dispostos no ANEXO 1), foi possível obter uma equação polinomial considerando todas as variáveis do sistema (Equação 5), utilizada para o cálculo da

predição do modelo proposto. Com base nesta equação, a maior eficiência de extração de cloreto usando o método B seria obtida em 35 min, utilizando 1,90% de desemulsificante a 50 °C.

$$\begin{aligned} \text{Cl, mg g}^{-1} = & 3,386667 + 0,059167 A - 0,028083 A^2 + 0,417500 B - \\ & 0,159333 B^2 + 0,419833 C - 0,084583 C^2 + 0,359167 D - \\ & 0,100583 D^2 + 0,007500 A B + 0,006250 A C + 0,048750 \\ & A D - 0,167500 B C - 0,110000 B D - 0,283750 C D \end{aligned} \quad [5]$$

Utilizando a equação polinomial descrita acima, não foi observada diferença estatística entre o valor previsto pelo modelo (3,74 mg g⁻¹) e o valor de cloreto obtido experimentalmente (3,77 ± 0,27 mg g⁻¹) utilizando 0,5 g da amostra de petróleo P2 com 35 min de extração a 50 °C, com 1,90% (m m⁻¹) de desemulsificante e 5 mL de H₂O (n = 3). Além disso, não foi observada diferença estatística significativa (teste t de *Student*, p < 0,05) entre o valor obtido pelo método proposto (3,77 ± 0,27 mg g⁻¹) em comparação com o valor de referência o petróleo P2 (4,16 ± 0,41 mg g⁻¹), obtido com a norma ASTM D 6470. Algumas diferenças e similaridades entre os dois métodos miniaturizados de extração (método A e método B) desenvolvidos no presente trabalho estão listadas na Tabela 8.

Tabela 9 - Parâmetros experimentais para o método A (utilizando acetato de etila) e para o método B (utilizando desemulsificante) para a extração de cloreto de petróleos do pré-sal.

Parâmetros	Método A	Método B
Massa de amostra, g	0,7	0,5
Frasco extrator (capacidade volumétrica), mL	50	50
Volume de solução extratora (água), mL	5	5
Tempo, min	35	35
Temperatura, °C	55	50
Velocidade de agitação, rpm	200	200
Volume de solvente (acetato de etila), mL	1,05	0
Concentração de desemulsificante, % (m m ⁻¹)	0	1,90

4.2.3 Otimização do método colorimétrico

Inicialmente, a técnica de medição utilizando a colorimetria em dispositivo portátil, foi desenvolvida e avaliada usando soluções de referência. Após o ajuste e otimização completa das variáveis envolvidas, o método foi avaliado para a quantificação dos extratos obtidos em ambos os métodos de extração miniaturizados desenvolvidos nesse trabalho (método A e método B). Posteriormente, a exatidão do protocolo completo (extração + detecção) foi avaliada. Ainda, cabe salientar, que as curvas de calibração foram baseadas na redução da intensidade da cor vermelho-tijolo resultante dos equilíbrios químicos entre os íons cloreto, prata e cromato de potássio (ou seja, maiores concentrações de cloreto resultam em uma coloração menos intensa e vice-versa). O aplicativo PhotoMetrix captura as imagens, correlaciona a coloração obtida com a concentração do analito (indiferente desse processo resultar no aumento ou na redução da intensidade de cor) e fornece a curva de calibração. Na sequência serão descritas as etapas de otimização da técnica de medição.

4.2.3.1 Ajustes iniciais

Inicialmente, foi feita a avaliação da proporção molar entre os íons prata e cromato. Para isso, foram obtidas cinco curvas de calibração (de 100 a 500 mg L⁻¹ de Cl⁻) em diferentes proporções molares, sendo elas: 5:1, 2,5:1, 1:1, 1:2,5 e 1:5 de Ag:cromato de potássio, respectivamente. Os resultados da regressão PLS foram avaliados em termos de número de amostras e de fatores, coeficiente de determinação (R²), bem como os erros de calibração, validação e previsão (RMSEC, RMSECV e RMSEP, respectivamente). Para a obtenção das curvas de calibração foi utilizada uma região de interesse de 64 x 64 pixels (selecionada diretamente no aplicativo), com a iluminação máxima do dispositivo (80 lx) e com a câmera endoscópica a 0,007 cm do microtubo contendo os reagentes. As curvas de calibração foram obtidas utilizando 1000 µL de solução de referência, seguido da adição de 150 µL de nitrato de prata (0,1 mol L⁻¹) e 145 µL de cromato de potássio (0,257 mol L⁻¹). Ambos os reagentes foram diluídos, quando necessário, a fim de manter o volume de solução constante no interior do microtubo. Além disso, as

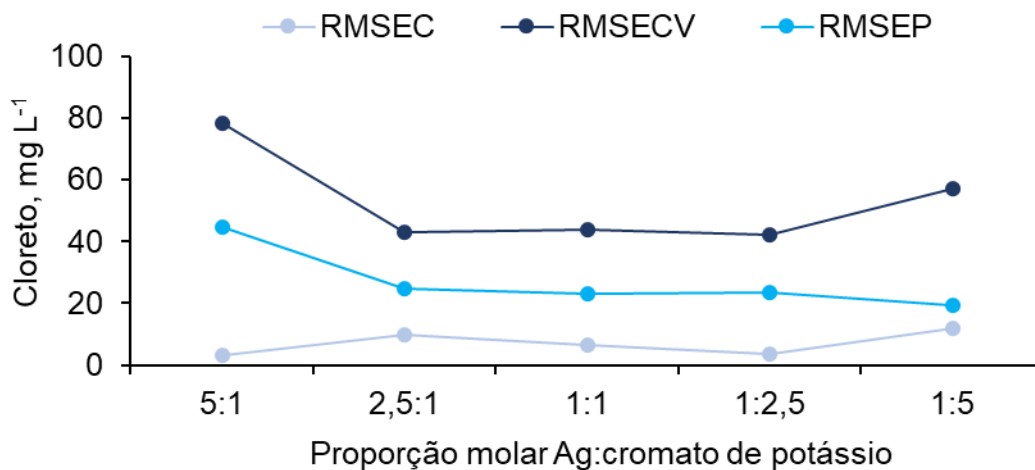
imagens foram obtidas 30 s após a adição do cromato de potássio para a obtenção da cor. Os resultados obtidos a partir da regressão estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 10 - Resultados da regressão por PLS obtidos por colorimetria em dispositivo portátil utilizando soluções de referência de cloreto para proporções molares entre nitrato de prata e cromato de potássio distintas. Condições: ~1,3 mL de volume total, 80 lx, 0,007 cm de distância focal, 64 x 64 pixels (n = 3).

Parâmetros	Proporção molar Ag:cromato de potássio				
	5:1	2,5:1	1:1	1:2,5	1:5
Número de amostras	24	25	25	22	24
Número de fatores	7	3	3	5	3
Inclinação	0,9994	0,9952	0,9996	0,9990	0,9985
Intercepção	0,1908	1,3833	0,1088	0,3280	0,4505
R ² cal	0,9994	0,9952	0,9996	0,9990	0,9985

Dentre as condições avaliadas, os resultados mais desfavoráveis foram obtidos utilizando as proporções molares mais extremas (5:1 e 1:5). É possível que, nestas condições, o excesso de íons prata ou de íons cromato, tenha favorecido o deslocamento do equilíbrio de formação do cloreto de prata, favorecendo a formação de $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$. Nessas condições, foram necessários 7 e 3 fatores, respectivamente, para a obtenção de uma curva de calibração com R² superior a 0,99. Além disso, foram observados os maiores valores de RMSEP, conforme demonstrado pela Figura 12.

Figura 12 - Resultados para RMSEC, RMSECV e RMSEP obtidos por regressão PLS através do método colorimétrico utilizando soluções de referência de cloreto e de acordo com a proporção molar entre nitrato de prata e cromato de potássio por colorimetria em dispositivo portátil. Condições: ~1,3 mL de volume total, 80 lx, 0,007 cm de distância focal, 64 x 64 pixels.



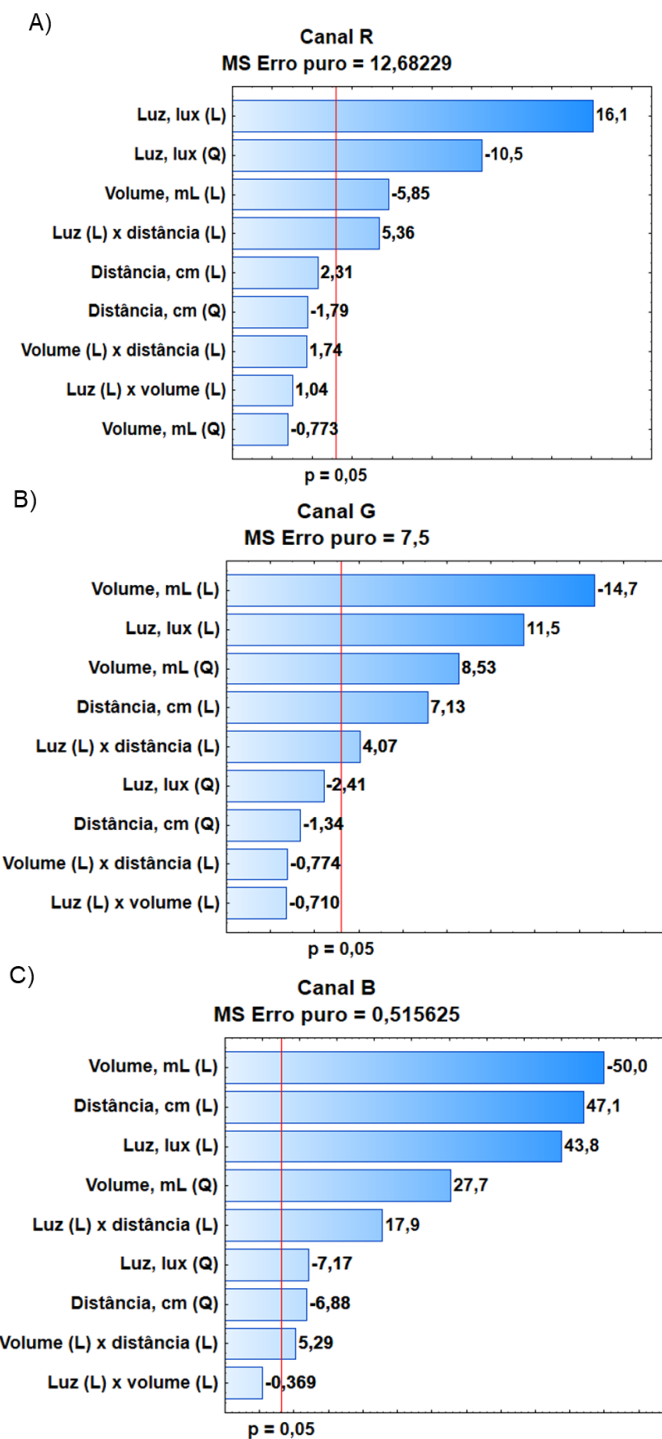
Nas condições intermediárias de proporção molar (2,5:1, 1:1 e 1:2,5) os valores de RMSEC variaram de 9,86 a 3,66 mg L⁻¹, os de RMSECV variaram de 24,6 a 23,3 mg L⁻¹ e os de RMSEP variaram de 43,1 a 43,8 mg L⁻¹. Dentro desta faixa, praticamente não houve variação nos valores de erros (especialmente no RMSECV e RMSEP). Portanto, a condição intermediária (1:1) foi selecionada para os experimentos futuros, por estar situada no centro da região de estabilidade dos erros. Nessa condição, 25 amostras e 3 fatores foram necessários para a obtenção de uma curva de calibração com um coeficiente de determinação superior a 0,99 com um RMSEP de 43,8 mg L⁻¹.

4.2.3.2 Otimização de parâmetros

Com a proporção molar fixada em 1:1 de Ag:cromato de potássio, foi feito um planejamento de experimentos do tipo DCCR para avaliar a influência das variáveis independentes: iluminação, volume de solução no interior do microtubo e distância focal, pois são as variáveis extrínsecas ao equilíbrio químico investigado (precipitação) e que podem influenciar na intensidade dos canais RGB (cor resultante). Baseado nos resultados obtidos por análise de variância (ANOVA) e de regressão, foram observados coeficientes de correlação de 0,731, 0,861 e 0,885

para os canais R, G e B, respectivamente, ou seja, o modelo foi capaz de explicar 73, 86 e 89% dos resultados obtidos. Além disso, efeitos lineares e quadráticos foram observados para os modelos, conforme pode ser observado pelos diagramas de Pareto apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Diagrama de Pareto obtido a partir do planejamento DCCR para otimização do dispositivo portátil para determinação colorimétrica de cloreto utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO. A) efeitos obtidos para o canal R; B) efeitos obtidos para o canal G; e, C) efeitos obtidos para o canal G. Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 64 x 64 pixels (n = 4).

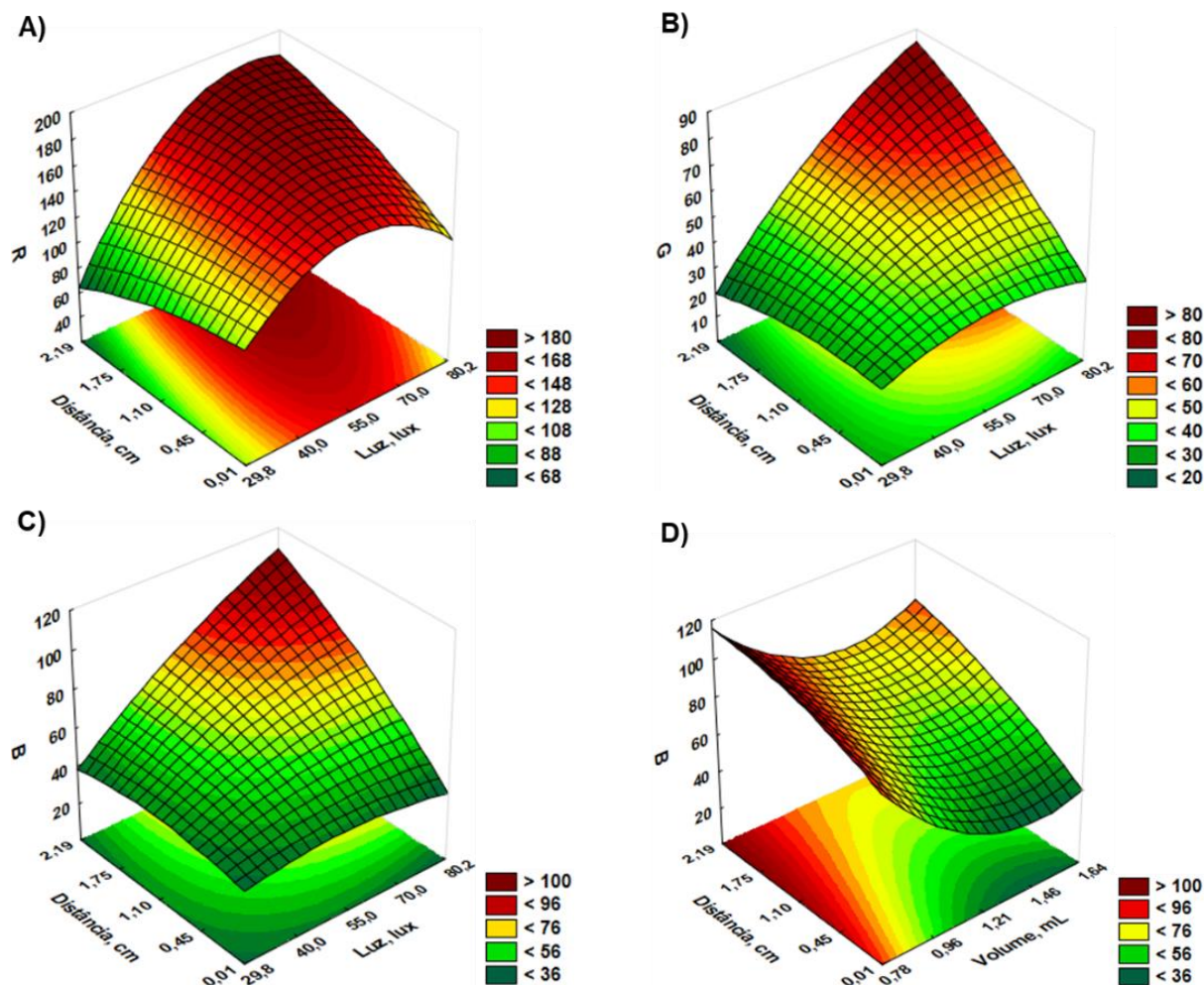


L - Linear. Q - Quadrático.

Baseado no diagrama de Pareto obtido para o canal R (Figura 5A) foram observados efeitos positivos para a variável iluminação (L) e para a interação entre

iluminação (L) e distância (L), significando que o aumento dessas variáveis resulta em maiores respostas para o canal R. Em contrapartida, um efeito negativo foi observado para a variável volume (L), indicando que uma redução deste parâmetro também resulta em maiores valores de R. Este comportamento também foi observado para os canais G e B (Figura 5B e 5C), onde efeitos negativos foram observados para a variável volume (L) e, para estes canais, este foi o efeito mais significativo. Além disso, as variáveis individuais iluminação (L) e distância focal (L), bem como a interação significativa ($p < 0,05$) entre elas apresentaram efeitos positivos para os canais G e B. Por fim, exclusivamente para o canal B, foi observada uma interação significativa entre as variáveis lineares volume e distância ($p < 0,05$). Com base nestas interações, foi possível obter os gráficos de superfície de resposta, os quais estão dispostos na Figura 14.

Figura 14 - Superfícies de resposta a partir das interações significativas das variáveis de medida por colorimetria em dispositivo portátil utilizando solução de referência de cloreto (300 mg L⁻¹). A) distância focal e iluminação para o canal R; B) distância focal e iluminação para o canal G; C) distância focal e iluminação para o canal B; e, D) distância focal e volume para o canal B. Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 64 x 64 pixels (n = 4).

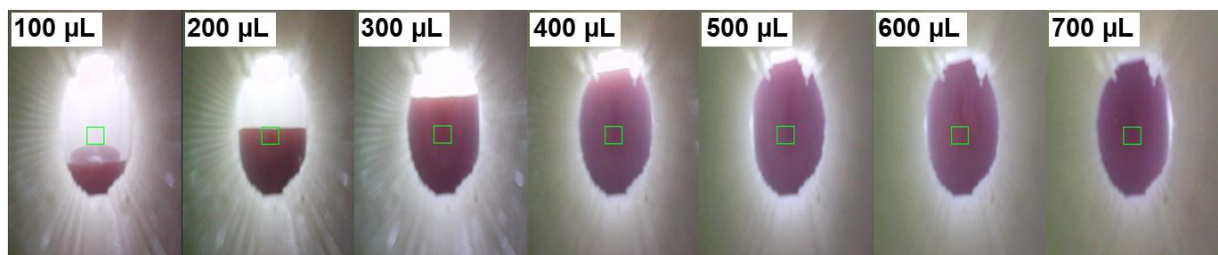


Os gráficos de superfície de resposta facilitam a visualização das interações obtidas pelo modelo proposto. Conforme apresentado nas Figuras 14A, 14B e 14C, o aumento dos parâmetros individuais de luz e distância focal, aumentam os valores de intensidade dos canais RGB. Entretanto, para ambas as variáveis, os valores reais utilizados no nível codificado +2 (80 lx de iluminação e 2,193 cm de distância focal) são os limites máximos permitidos com base na geometria do dispositivo. Portanto, estas condições foram fixadas para os experimentos futuros.

Em contrapartida, a redução do volume seria uma estratégia viável para melhorar a intensidade de cor dos canais RGB. Nesse sentido, foi avaliado o volume mínimo passível de ser utilizado no interior do microtubo, em que ainda fosse

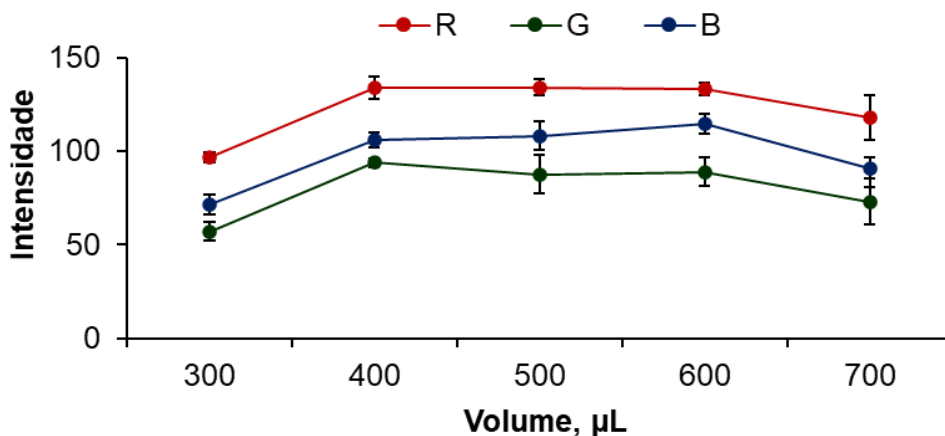
possível a obtenção das imagens utilizando a câmera endoscópica. Para isso, foram avaliados volumes de 100 a 700 μL de solução. O volume foi limitado a 700 μL , visto que o volume mínimo utilizado nos experimentos do planejamento DCCR (nível codificado -2) foi de 783 μL . A Figura 15 apresenta as imagens obtidas pela visualização da câmera endoscópica, utilizando de 100 a 700 μL de solução no interior do microtubo. Para a obtenção das imagens, foi utilizada uma solução de referência de 300 mg L^{-1} de cloreto no interior do microtubo, seguida da adição de AgNO_3 e K_2CrO_4 , com uma iluminação de 80 lx e uma distância focal de 2,193 cm (conforme pré-definido pelo DCCR). Os volumes de cada reagente foram ajustados para manter as proporções molares constantes.

Figura 15 - Imagens obtidas por colorimetria em dispositivo portátil utilizando a câmera endoscópica, com diferentes volumes de solução de referência de cloreto (300 mg L^{-1}), AgNO_3 e K_2CrO_4 no interior do microtubo. Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels ($n = 3$).



Com base no ângulo de visualização da câmera endoscópica, foi observado que em volumes de 100 e 200 μL , o nível de solução não foi suficiente para a captura das imagens. Portanto, estes volumes foram desconsiderados para experimentos futuros e com os demais volumes (300 a 700 μL) foi feito o monitoramento da intensidade dos canais RGB ($n = 4$). As imagens foram obtidas 30 s após a adição do cromato de potássio, com ROI de 64 x 64 pixels. Os resultados estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Intensidade dos canais RGB em função do volume de solução de referência de cloreto (300 mg L^{-1}), AgNO_3 e K_2CrO_4 no interior do microtubo para a captura das imagens por colorimetria em dispositivo portátil. Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels ($n = 3$).



Com base nos resultados apresentados na Figura 8, o uso de 300 ou 700 μL de solução, apresentou os menores valores de intensidade para os três canais avaliados. Em contrapartida, as maiores intensidades de cor foram utilizando 400, 500 ou 600 μL (onde foi observada uma estabilidade para os três canais), sendo estas condições consideradas promissoras para experimentos futuros. Nesse contexto, para uma avaliação mais detalhada, foram obtidas três curvas de calibração nessas condições. Os resultados estão apresentados na Tabela 9 e foram avaliados em termos de número de amostras, número de fatores e outras figuras de mérito (inclinação, intercepção, R^2_{cal} , RMSEC, RMSECV e RMSEP) da curva de calibração.

Tabela 11 - Resultados da regressão PLS utilizando diferentes volumes de solução de referência de cloreto (300 mg L^{-1}), AgNO_3 e K_2CrO_4 no interior do microtubo para a captura das imagens por colorimetria em dispositivo portátil ($n = 3$). Condições: proporção molar 1:1 Ag:cromato de potássio, 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels ($n = 3$).

Parâmetros	Volume no interior do microtubo		
	400 μL	500 μL	600 μL
Número de amostras	21	19	21
Número de fatores	6	4	3
Inclinação	0,9982	0,9981	0,9948
Intercepção	0,5543	0,6049	1,6461
R^2 cal	0,9982	0,9981	0,9948
RMSEC, mg L^{-1}	5,58	5,84	9,04
RMSECV, mg L^{-1}	32,5	37,0	31,2
RMSEP, mg L^{-1}	35,4	27,5	26,1

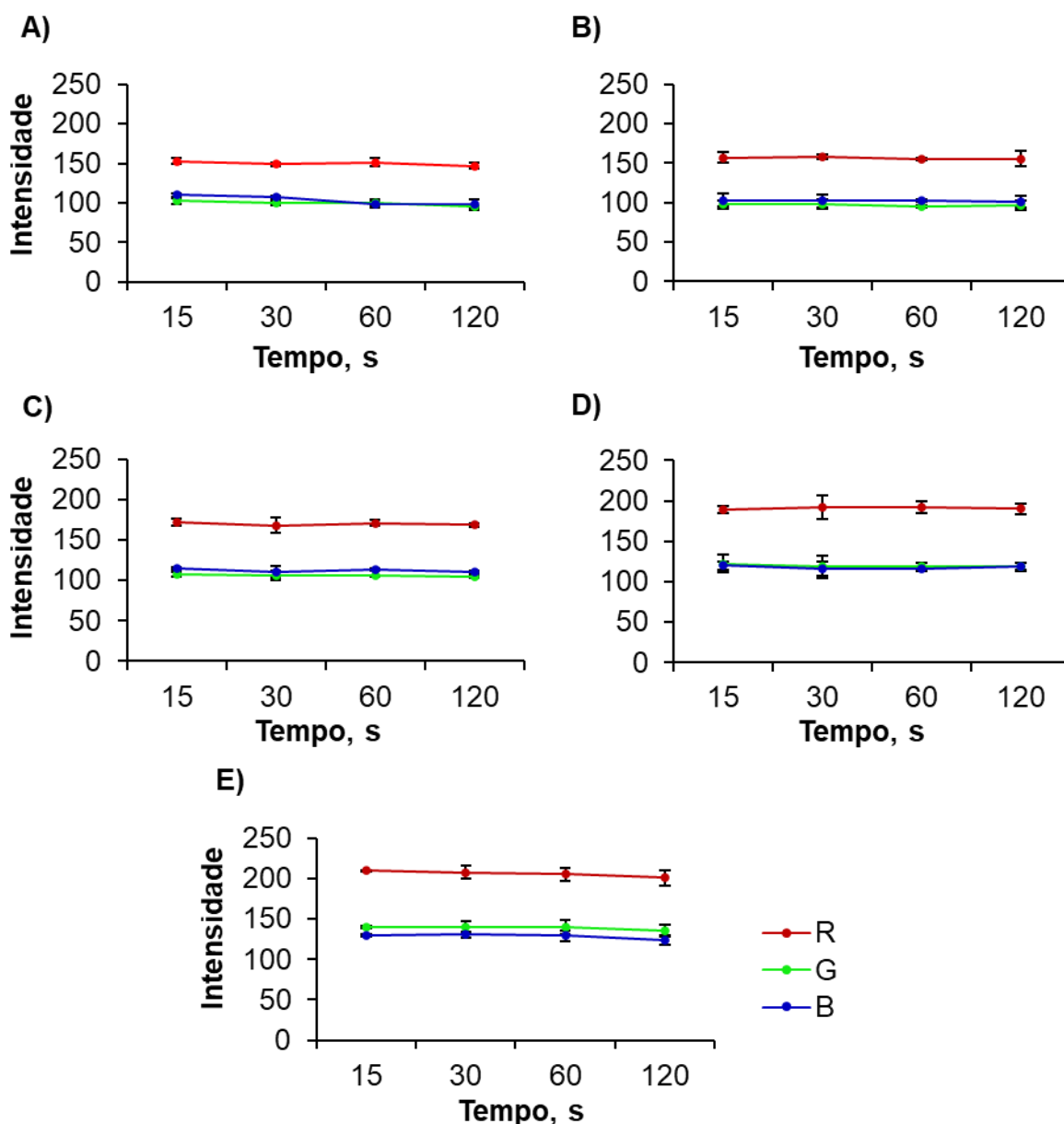
A melhor curva de calibração foi obtida utilizando 600 μL de solução, visto que nesta condição foram utilizadas 21 amostras para a construção do modelo e a estabilidade nos valores de RMSECV foi observada com a utilização de 3 fatores. Embora tenha sido observado um maior valor de RMSEC (em comparação com o uso de 400 ou 500 μL), este parâmetro é dependente do número de fatores utilizados para a construção do modelo, sendo habitual observar maiores valores de RMSEC quando se utiliza um menor número de fatores (também chamado de variáveis latentes). Entretanto, a utilização de uma quantidade maior de fatores, torna o modelo menos robusto, visto que há o risco de o ruído ser considerado na construção do modelo (FERREIRA, et al., 1999). Nesse sentido, o número de fatores necessários deve ser igual a sua dimensionalidade do modelo (GELADI e KOWALSKI, 1986). Como neste trabalho foi investigado o sistema RGB de cores, o ideal é que o número de fatores não seja muito superior a 3. Por fim, utilizando 600 μL foi observado o menor valor de RMSEP, demonstrando que o modelo foi adequado para a predição de amostras externas à curva de calibração, sendo esta condição fixada para os próximos experimentos.

4.2.3.3 Avaliação do tempo de reação anterior à captura das imagens

O tempo de reação entre os íons cloreto, prata e cromato foi avaliado para verificar se variações de cor ou de intensidade de cor seriam observadas. Para isso,

a intensidade dos canais RGB foi monitorada com medições aos 15, 30, 60 ou 120 s, utilizando soluções de referência de cloreto (100 a 500 mg L^{-1}). As imagens foram obtidas ($n = 4$) de acordo com as condições pré-definidas nos experimentos anteriores (proporção molar 1:1, 80 lx, $2,193$ cm de distância focal e com 600 μL de volume total). Os resultados estão apresentados na Figura 9.

Figura 17 - Avaliação da influência do tempo de reação na intensidade dos canais RGB a partir da reação entre solução de referência de cloreto (100 a 500 mg L^{-1}), AgNO_3 e K_2CrO_4 para determinação colorimétrica em dispositivo portátil. Em A) 100 mg L^{-1} de cloreto, B) 200 mg L^{-1} , C) 300 mg L^{-1} , D) 400 mg L^{-1} e E) 500 mg L^{-1} . Condições: 500 μL de solução de referência + 85 μL de AgNO_3 $0,1$ mol L^{-1} + 30 μL de K_2CrO_4 $0,257$ mol L^{-1} , 80 lx, $2,193$ cm de distância focal, 64×64 pixels ($n = 4$).



A partir dos resultados obtidos, nenhuma diferença estatística significativa (ANOVA) foi observada entre as intensidades dos canais R, G e B, em função do tempo (de 15 a 120 s). Dessa forma, para os experimentos futuros, as imagens foram obtidas entre 20 e 30 s após a adição do cromato de potássio, simplesmente por simplificação e agilidade.

4.2.3.4 Avaliação da região de interesse

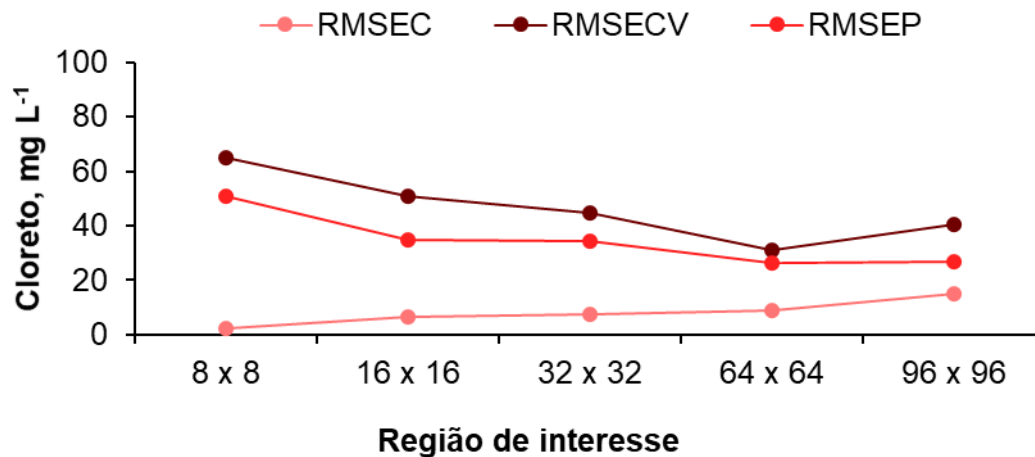
A região de interesse (ROI) define o número de informações contida nas imagens obtidas, estando relacionada com a quantidade de dados convertidos em sinais elétricos. Este parâmetro pode ser modificado diretamente no aplicativo e todas as opções disponíveis foram investigadas neste estudo. Os resultados foram avaliados em termos da curva de calibração, os quais estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 12 - Resultados da regressão por PLS utilizando diferentes regiões de interesse selecionadas diretamente no aplicativo PhotoMetrix PRO para determinação de cloreto com solução de referência (100 a 500 mg L⁻¹) por colorimetria em dispositivo portátil (n = 3). Condições: 500 µL de solução de referência + 85 µL de AgNO₃ (0,1 mol L⁻¹) + 30 µL de K₂CrO₄ (0,257 mol L⁻¹), 80 lx e 2,193 cm de distância focal.

Parâmetros	Região de interesse				
	8 x 8	16 x 16	32 x 32	64 x 64	96 x 96
Número de amostras	22	23	22	21	22
Número de fatores	4	4	4	3	4
Inclinação	0,9997	0,9969	0,9962	0,9948	0,9949
Intercepção	0,0884	0,8686	1,2090	1,6461	1,5701
R ² cal	0,9997	0,9970	0,9962	0,9948	0,9949

De modo geral, foram utilizadas cerca de 21 a 23 amostras e de 3 a 4 fatores para a obtenção da curva de calibração com um R² superior a 0,99, para todas as regiões de interesse avaliadas. Entretanto, diferenças mais pronunciadas foram observadas em função dos erros de calibração (RMSEC), validação (RMSECV) e predição (RMSEP), conforme demonstrado na Figura 18.

Figura 18 - Resultados para RMSEC, RMSECV, RMSEP obtidos por regressão PLS para determinação colorimétrica em dispositivo portátil de acordo com as diferentes regiões de interesse selecionadas diretamente no aplicativo PhotoMetrix PRO. Condições: 500 μL de solução de referência + 85 μL de AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 30 μL de K_2CrO_4 ($0,257 \text{ mol L}^{-1}$), 80 lx e 2,193 cm de distância focal.



Baseado nos resultados obtidos a partir da avaliação da região de interesse (ROI), foi observada uma tendência na redução do RMSECV e do RMSEP em função do aumento da ROI. O aumento da área para a obtenção das imagens e posterior conversão em sinais elétricos, melhoraram a eficiência de predição do modelo, conforme demonstrado pela redução no valor de RMSEP (de $64,8 \text{ mg L}^{-1}$ para $31,2 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando 8×8 e 64×64 pixels, respectivamente). Entretanto, houve um limite para esse aumento, visto que ao utilizar a maior região de interesse (96×96 pixels) também foi observado um aumento no valor de RMSEP ($40,4 \text{ mg L}^{-1}$). É possível que nesta condição, pequenas imperfeições no microtubo, sombras ou até mesmo pontos de reflexão tenham sido considerados para a construção do modelo, dificultando a previsão do mesmo e resultando em maiores valores de RMSEP.

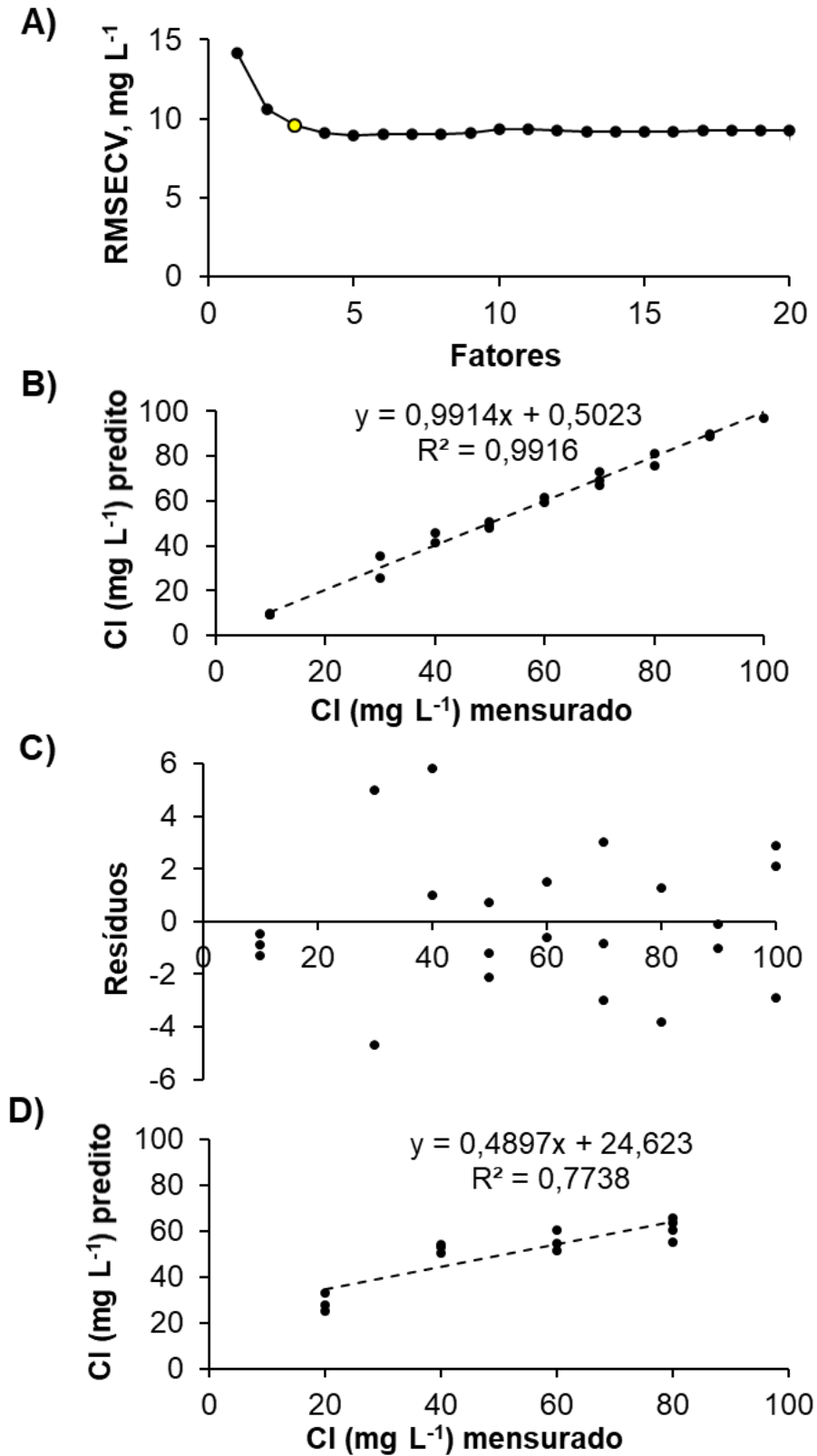
Comportamento similar pode ter ocorrido para a menor região de interesse avaliada, onde foram obtidos os maiores valores de RMSECV ($50,7 \text{ mg L}^{-1}$) e RMSEP ($64,8 \text{ mg L}^{-1}$). Como o espaço amostral utilizado é menor, pequenas variações na região de captura das imagens podem influenciar significativamente e resultar em maiores valores de erros, principalmente de validação cruzada e de previsão.

Nesse sentido, a condição utilizando 64 x 64 pixels possibilitou uma curva de calibração com R^2 superior a 0,99 utilizando 3 fatores e 21 amostras para a construção do modelo. Nestas condições, foi obtido um RMSEC de 9,04 mg L⁻¹, um RMSECV de 31,2 mg L⁻¹ e RMSEP de 26,1 mg L⁻¹, sendo esta considerada a condição de compromisso para os experimentos futuros.

4.2.3.5 Definição dos parâmetros analíticos do método de determinação colorimétrica

Após as avaliações para a obtenção da curva de calibração adequada foram definidos os parâmetros analíticos gerais do método. Dentre esses, foi verificada a possibilidade do uso de diferentes faixas lineares. Para isso, foram avaliadas faixas de 10 a 100 mg L⁻¹ e de 100 a 1000 mg L⁻¹ de cloreto, em comparação com a curva de calibração utilizada (de 100 a 500 mg L⁻¹) nos experimentos de otimização. A primeira condição foi investigada visando reduzir o limite de detecção, enquanto que a segunda foi avaliada visando atender amostras com maiores concentrações de cloreto, sem a necessidade de diluição dos extratos para análise colorimétrica. Os resultados foram avaliados em termos de número de amostras e de fatores, além da linearidade da curva de calibração e da curva de previsão, com seus respectivos valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP, bem como os resíduos obtidos (para verificar homocedasticidade). Na Figura 19 estão apresentados os resultados utilizando a curva de calibração de 10 a 100 mg L⁻¹.

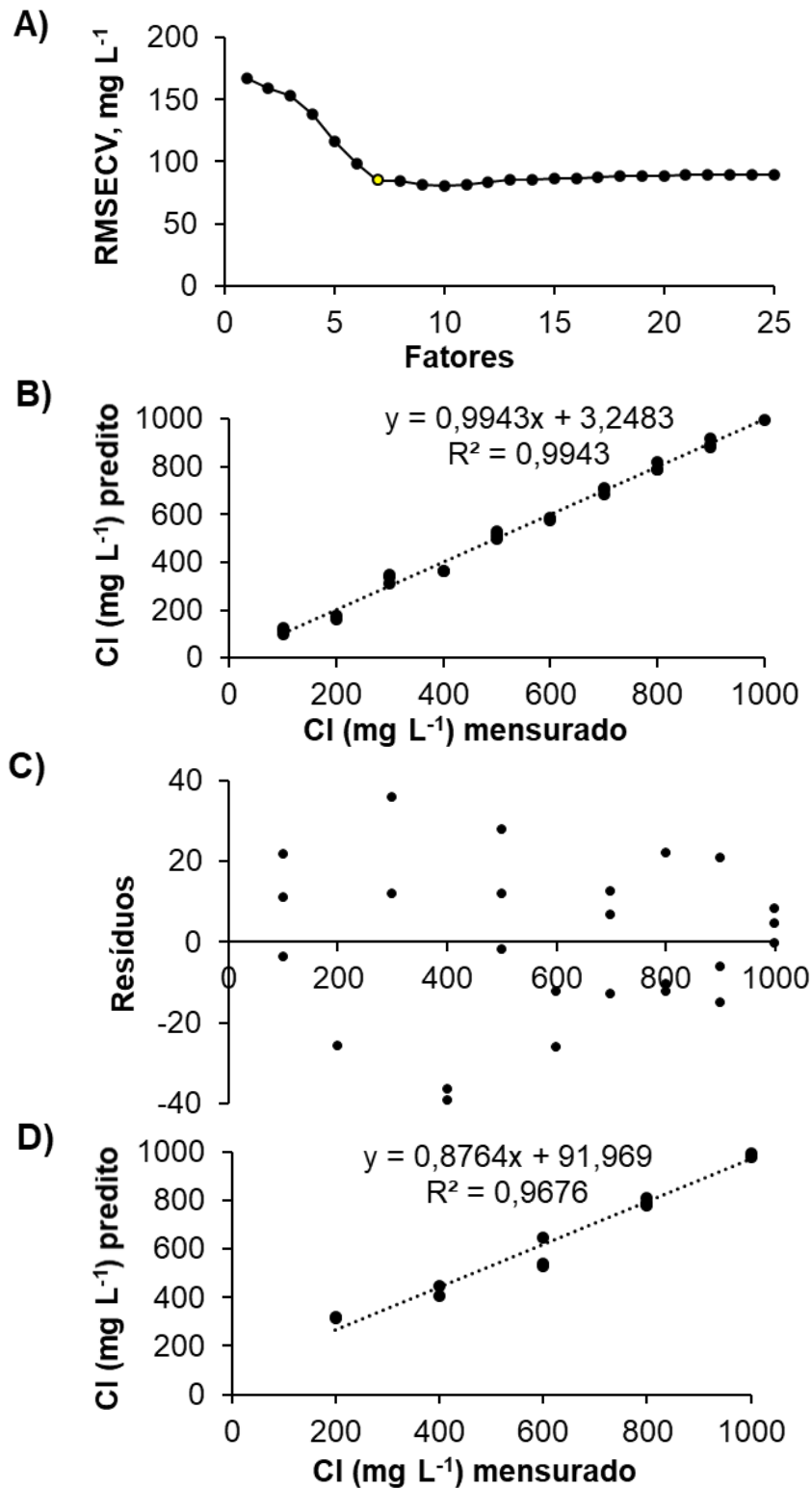
Figura 19 - Parâmetros obtidos para a curva de calibração utilizando soluções de referência de cloreto de 10 a 100 mg L⁻¹. A) RMSECV em função do número de fatores; B) curva de calibração; C) gráfico dos resíduos; e, D) curva de predição. Condições: 500 µL de solução de referência + 85 µL de AgNO₃ (0,1 mol L⁻¹) + 30 µL de K₂CrO₄ (0,257 mol L⁻¹), 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels (n = 3).



Com base nos resultados, foi observada uma estabilização no valor de RMSECV utilizando 3 fatores (conforme visto pelo ponto destacado em amarelo na Figura 19A). Dessa forma, utilizando 21 amostras e 3 fatores, foi possível a obtenção de um modelo de calibração com R^2 superior a 0,99 (Figura 19B) e não foi observada nenhuma tendência com base no gráfico dos resíduos (Figura 19C). Em contrapartida, foi obtido um R^2 de 0,77 para a curva de predição utilizando um conjunto externo de 20 amostras (preparadas em soluções aquosas de referência de cloreto). Nesse experimento, além da baixa linearidade da curva de predição, o modelo foi incapaz de quantificar com exatidão o conjunto de amostras de 40 a 80 mg L⁻¹ de cloreto, visto que houve sobreposição dos valores obtidos. Em função disso, foi observado um RMPSEP de 13,2 mg L⁻¹, sendo considerado inadequado, pois o intervalo entre os pontos da curva de calibração foi de 10 mg L⁻¹.

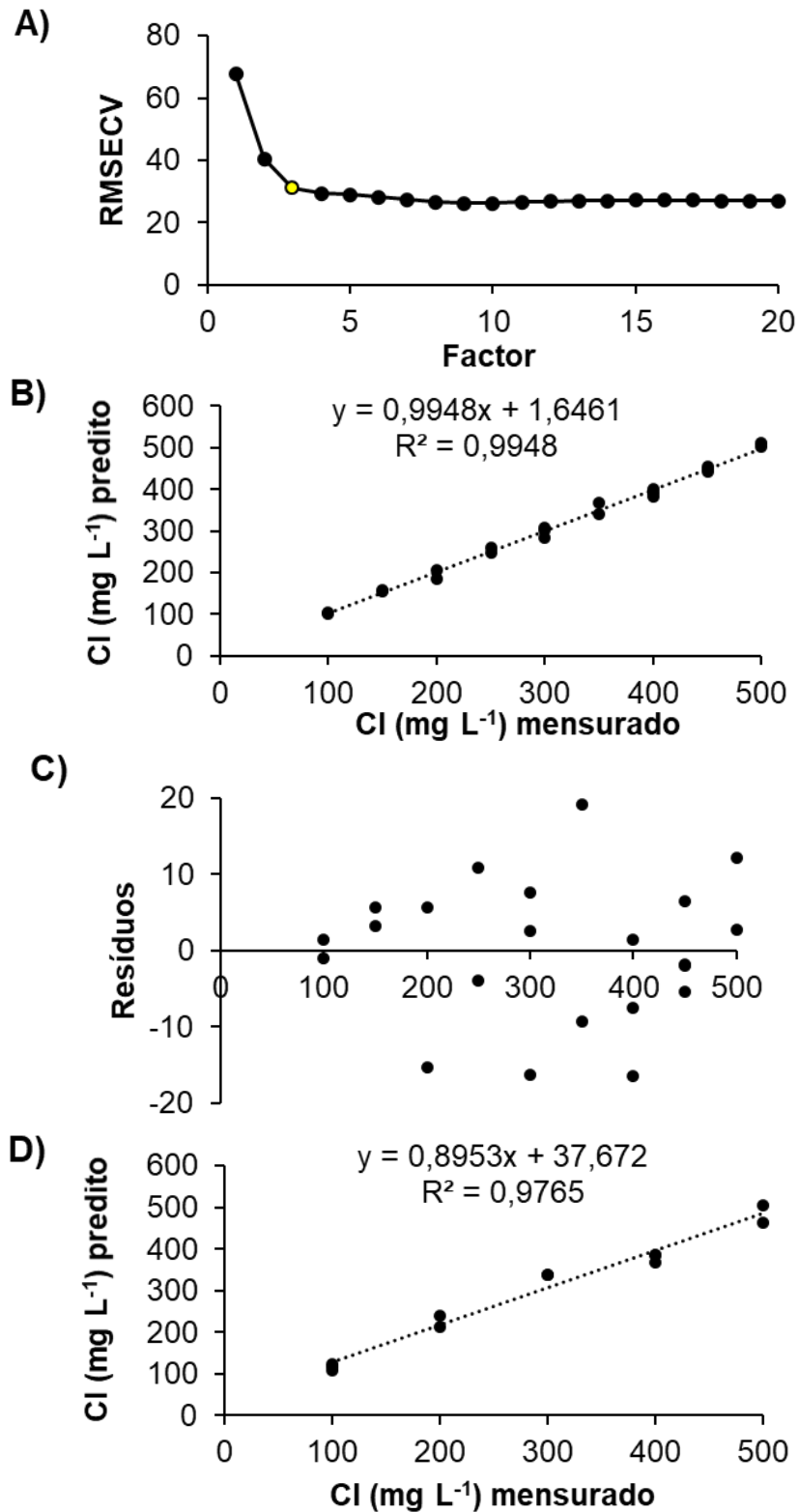
Após, foi feita a avaliação do aumento da faixa linear para até 1000 mg L⁻¹, utilizando as mesmas condições previamente otimizadas de proporção molar, volume de solução, distância focal e ROI. Os volumes de AgNO₃ e K₂CrO₄ foram ajustados para manter a proporção molar 1:1 e os resultados estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Resultados obtidos para a curva de calibração utilizando soluções de referência de cloreto de 100 a 1000 mg L⁻¹. A) RMSECV em função do número de fatores; B) curva de calibração; C) gráfico dos resíduos; e, D) curva de predição. Condições: 400 µL de solução de referência + 140 µL de AgNO₃ (0,1 mol L⁻¹) + 45 µL de K₂CrO₄ (0,257 mol L⁻¹), 80 lx, 2,193 cm de distância focal (n = 3), 64 x 64 pixels



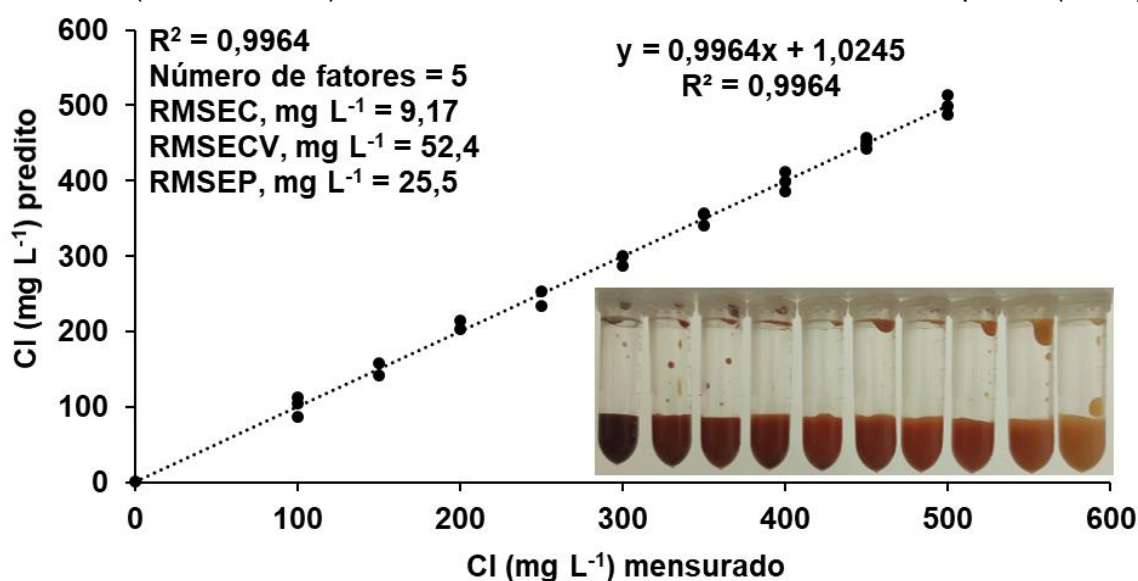
Diferentemente do observado para a curva de 10 a 100 mg L⁻¹, neste caso foram necessários sete fatores para a estabilização do RMSECV (conforme demonstrado pelo ponto destacado em amarelo na Figura 20A) para a obtenção de uma curva de calibração com R² superior a 0,99 (Figura 20B). De forma similar, não foi observada nenhuma tendência no gráfico dos resíduos, os quais puderam ser considerados como aleatórios e homocedásticos (Figura 20C), conforme esperado. Por fim, o R² da curva de predição obtido foi de 0,97 e um RMSEP de 55,1 mg L⁻¹, esse valor (55,1 mg L⁻¹) significa o erro da medida variar nessa ordem de grandeza, para mais ou para menos. Entretanto, embora o valor obtido seja mais alto do que o encontrado em uma faixa linear de 100 a 500 mg L⁻¹, o mesmo foi inferior ao intervalo da curva de calibração (que foi obtida em um intervalo de 100 mg L⁻¹ de cloreto em casa ponto), podendo ser considerado como adequado, visto que não houve sobreposição dos valores de predição entre diferentes concentrações (Figura 20D). Dessa forma, embora a faixa linear de 100 a 1000 mg L⁻¹ de cloreto, possa ser utilizada para quantificar a concentração de cloreto, para a construção da curva de calibração na faixa de 100 a 500 mg L⁻¹ foram necessários três fatores para obter um modelo com R² superior a 0,99. Somado a isso, esta condição apresentou uma boa curva de predição (R² = 0,976) e um valor de RMSEP de 26,1 mg L⁻¹, a Figura 21 demonstra os resultados obtidos utilizando esta curva de calibração. Portanto, esta curva de calibração foi utilizada para a quantificação dos extratos reais (obtidos após os métodos A e B).

Figura 21 - Parâmetros obtidos para a curva de calibração utilizando soluções de referência de cloreto de 100 a 500 mg L⁻¹. A) RMSECV em função do número de fatores; B) curva de calibração; C) gráfico dos resíduos; e, D) curva de predição. Condições: 500 µL de solução de referência + 85 µL de AgNO₃ (0,1 mol L⁻¹) + 30 µL de K₂CrO₄ (0,257 mol L⁻¹), 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels (n = 3).



Por fim, na Figura 22 está mostrada a curva de calibração obtida de 0 a 500 mg L⁻¹ utilizando soluções aquosas de referência e seus respectivos aspectos visuais utilizando as condições de medida otimizadas.

Figura 22 - Curva de calibração obtida a partir da correlação entre as concentrações de cloreto previstas e medidas pelo PhotoMetrix PRO, utilizando soluções de referência de 100 a 500 mg L⁻¹. Condições: 500 µL de solução de referência + 85 µL de AgNO₃ (0,1 mol L⁻¹) + 30 µL de K₂CrO₄ (0,257 mol L⁻¹), 80 lx, 2,193 cm de distância focal, 64 x 64 pixels (n = 3).



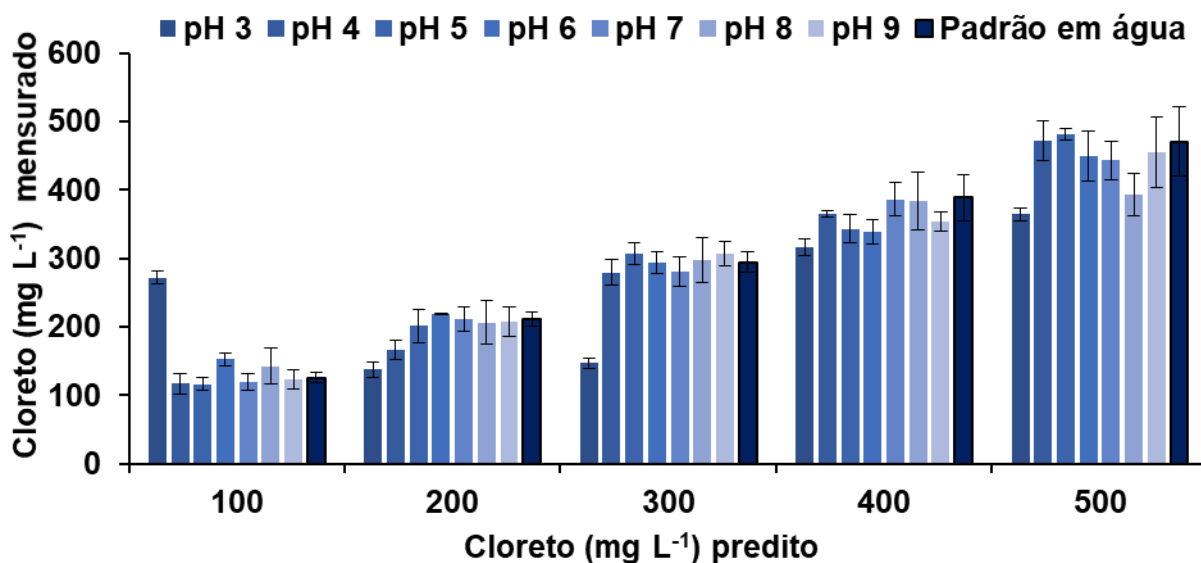
Foi observado que a estabilização nos valores de RMSECV ocorreu a partir de 5 fatores, sendo o utilizado para a construção da curva de calibração, que gerou um modelo com R² superior a 0,99. A partir desta curva de calibração, considerando as medidas de branco (n = 10) foram calculados os valores do limite de detecção e de quantificação, os quais foram de 69 mg L⁻¹ e 186 mg L⁻¹, respectivamente.

4.2.3.6 Influência do pH

O pH da solução a ser utilizada em análise colorimétrica de cloreto baseada nos reagentes do método de Mohr pode resultar em erros de medida, em função da formação de ácido crômico a partir da protonação do cromato de potássio em meio ácido (resultando na inativação deste composto). Reações de precipitação com a prata também podem ser observadas em pH básico, levando à formação de hidróxidos e/ou óxidos de prata (ambos são precipitados brancos). Tais reações, podem acarretar em erros de medida visto que geram reações secundárias com os

reagentes necessários à reação colorimétrica, resultando em alterações na cor dos extratos (MEIJA, et al., 2016; SKOOG, et al., 2013; VOGEL, et al., 2002). Nesse sentido, foi avaliada a robustez do modelo para a predição de amostras utilizando uma faixa de pH de 3 a 9. Para isso, a curva de calibração foi obtida utilizando água ultrapura (pH 5,5) e em condições previamente otimizadas de proporção molar, iluminação, distância focal, volume de solução no interior do frasco e de região de interesse. Posteriormente, conjuntos externos de soluções de referência (de 100 a 500 mg L⁻¹ de cloreto) com diferentes valores de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9) foram medidos pelo modelo proposto (n = 4). Os resultados foram comparados com os valores de referência (obtidos pela medida de soluções padrão preparadas em água ultrapura, no mesmo pH da curva de calibração). Os resultados (em mg L⁻¹) estão apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Correlação entre o valor de cloreto medido em soluções em diferentes pH e as concentrações previstas pelo PhotoMetrix PRO utilizando a determinação colorimétrica em dispositivo portátil (n = 4).



A partir dos resultados obtidos em pH 3 para todas as soluções de referência avaliadas (100, 200, 300, 400 e 500 mg L⁻¹) foram observadas diferenças estatísticas significativas (ANOVA). Diferenças estatísticas (teste t de *Student*) também foram observadas em pH 4 (utilizando a solução de referência de 200 mg L⁻¹) e em pH 8 (utilizando a solução de referência de 500 mg L⁻¹). Para as demais soluções de referência avaliadas, nenhuma diferença estatística (ANOVA) foi

observada em comparação com os valores de referência, entre pH 5 e 7. Este aspecto é importante para o método de determinação, uma vez que os petróleos devem ser submetidos a uma etapa de preparo de amostra para a extração do cloreto da fase oleosa para a fase aquosa.

4.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO MINIATURIZADO E DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE CLORETO EM PETRÓLEO: APLICAÇÃO PARA OUTRAS AMOSTRAS E MELHORAS NOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

4.3.1 Determinação de cloreto em petróleos utilizando a extração miniaturizada pelo método A e determinação por colorimetria em dispositivo portátil

Após a definição dos parâmetros do método miniaturizado de extração - método A (utilizando acetato de etila como solvente e água ultrapura como solução extratora, sem desemulsificante) e do dispositivo de determinação colorimétrica, o método completo foi aplicado para todas as amostras de petróleo para verificar sua aplicabilidade. As condições de extração foram as mesmas pré-definidas no DCCR para a extração miniaturizada: 0,7 g de amostra, 55 °C, 30 min de extração e 1,05 mL solvente. Nestes experimentos foi utilizado o frasco extrator de 50 mL, 200 rpm e o volume de solução extratora foi mantido constante (5 mL de H₂O).

A determinação de cloreto no extrato aquoso foi feita por detecção colorimétrica, utilizando as condições de medição previamente otimizadas, sendo: 500 µL de amostra, 85 µL de AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e 30 µL de K₂CrO₄ 0,257 mol L⁻¹. As imagens foram obtidas utilizando a câmera endoscópica a 2,193 cm de distância focal, com uma configuração de 64 x 64 pixels. O pH dos extratos obtidos pelo método A variou de 5 a 6 e, portanto, não foram necessários ajustes de pH. Para avaliar a exatidão da técnica de detecção, a determinação de cloreto no extrato aquoso obtido pelo método A foi também por titulação potenciométrica. Adicionalmente, os resultados obtidos por ambas as técnicas de medição (potenciometria e colorimetria) foram comparados com os valores obtidos por IC após MIC e com os obtidos após aplicação da norma ASTM D 6470. Na Tabela 12 estão reunidos todos esses resultados.

Tabela 13 - Resultados de cloreto em petróleo obtido pelo método de extração A, seguido da determinação por colorimetria ou por titulação potenciométrica, por IC após MIC e pela norma ASTM D 6470 (valores em mg g⁻¹, média ± desvio padrão, n = 3).

Amostra	Método proposto ^a	Método proposto ^b	MIC ^c	ASTM D 6470 ^b
P1	15,2 ± 0,6	15,6 ± 0,9	14,7 ± 2,0	16,2 ± 1,3
P2	3,49 ± 0,23	3,71 ± 0,25	3,59 ± 0,33	4,16 ± 0,41
P3	17,4 ± 0,21	18,3 ± 1,9	18,8 ± 2,0	31,0 ± 2,4
P4	2,80 ± 0,18	2,98 ± 0,33	3,25 ± 0,23	nd
P5	6,17 ± 0,31	6,28 ± 0,59	6,67 ± 0,56	nd

Determinação ^acolorimétrica em dispositivo portátil com uso do PhotoMetrix PRO, ^btitulação potenciométrica e ^cIC. nd = não determinado (quantidade insuficiente de amostra).

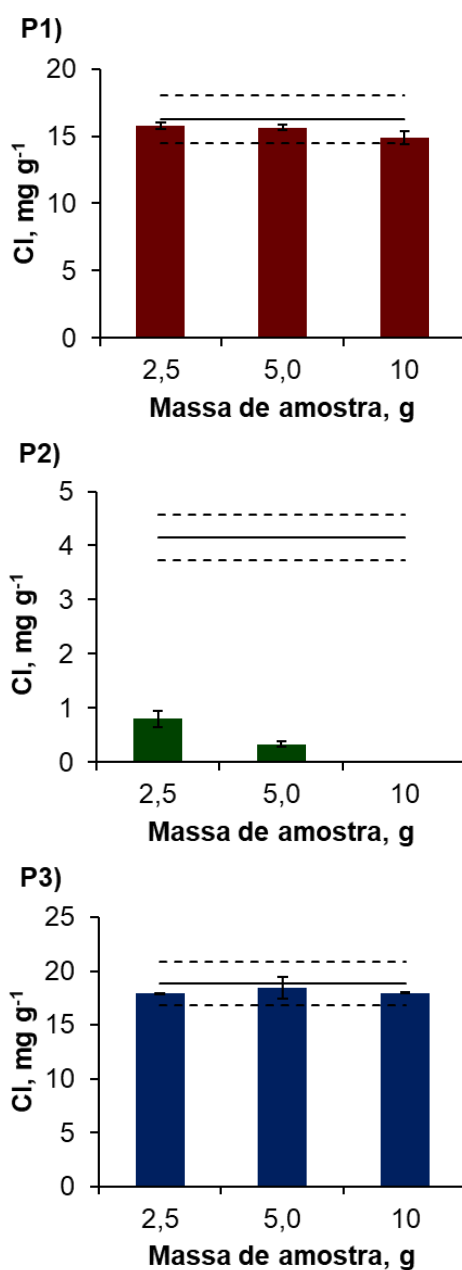
Os valores obtidos pelo método proposto com detecção colorimétrica e os obtidos por titulação potenciométrica não apresentaram nenhuma diferença estatística significativa (ANOVA), demonstrando que o método é viável e que o aplicativo PhotoMetrix PRO foi adequado para a previsão da concentração de cloreto em amostras de petróleo *in natura*. Além disso, a exatidão do método miniaturizado de extração foi avaliada pela comparação dos valores obtidos (tanto por colorimetria quanto por titulação potenciométrica) com aqueles obtidos por cromatografia de íons após MIC e pelo método oficial (ASTM D 6470).

Dessa forma, o método foi adequado para a demanda de preparo de amostra e posterior determinação de cloreto, aumentando a frequência analítica com a utilização de instrumentação mais simples (em comparação com os demais métodos). Além disso, permite redução do consumo de reagentes e de geração de resíduos. Tais tópicos, serão abordados futuramente utilizando uma métrica (*AGREEnness calculator*) para estimar a sustentabilidade do método proposto do ponto de vista da química analítica verde, em comparação com o método de referência (ASTM D6470).

Em busca de melhores limites de detecção e quantificação e a fim de avaliar a robustez do método A, foram feitos experimentos para verificar a possibilidade do aumento da massa de amostra. Para isso foram feitos experimentos utilizando 2,5, 5 e 10 g de amostra, nas condições de extração previamente otimizadas (35 min de

extração a 55 °C). Nestes experimentos, foram utilizadas as três amostras de petróleo (P1, P2 e P3) e as extrações foram feitas em frascos de 50 mL, a 200 rpm, com 1,05 mL de acetato de etila (solvente) e 5 mL de H₂O (solução extratora). A determinação de cloreto no extrato aquoso foi feita por titulação potenciométrica. Os resultados obtidos nesta investigação estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Concentração de cloreto após a extração pelo método A utilizando diferentes massas de amostra, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 1,05 mL de acetato de etila, 5 mL de H₂O, 30 min de extração a 200 rpm, 55 °C e em frasco extrator de 50 mL. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência (n = 3).



Com base nos resultados obtidos nestes experimentos, nenhuma diferença estatística (ANOVA) foi observada para as amostras de petróleo P1 e P3, em comparação com os respectivos valores de referência ($16,2 \pm 1,8 \text{ mg g}^{-1}$ para a amostra P1 e $18,8 \pm 2,0 \text{ mg g}^{-1}$ para o petróleo P3). As eficiências de extração variaram de 92 a 98% para ambas as amostras. Comportamento antagônico foi observado para a amostra de petróleo P2, onde as eficiências de extração foram de 19% utilizando 2,5 g de amostra, e de 8% utilizando 5 g de amostra. Além disso, utilizando as condições previamente otimizadas de tempo, temperatura e volume de solvente, ao utilizar 10 g de amostra, houve a formação de uma emulsão estável, que não pode ser separada mesmo após dois ciclos de centrifugação a 6000 rpm, por 5 min cada, não sendo possível a quantificação da concentração de cloreto na fase aquosa. Dessa forma, exclusivamente para esta amostra, a massa de amostra precisou ser limitada a 0,7 g de petróleo. Usando 10 g, o LD foi de $0,034 \text{ mg g}^{-1}$ e o LQ foi de $0,093 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que para 0,7 g foram de $0,360 \text{ mg g}^{-1}$ e de $1,33 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

4.3.2 Determinação de cloreto em petróleos utilizando a extração miniaturizada pelo método B e determinação por colorimetria em dispositivo portátil

Após a otimização do método miniaturizado de extração - método B (sem solvente orgânico, utilizando desemulsificante e água ultrapura como extrator), este método foi aplicado para as amostras de petróleo para verificar sua robustez e aplicabilidade. As condições de extração foram as mesmas pré-definidas no DCCR: 0,5 g de amostra, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 35 min de extração e 1,90 % (m m^{-1}) de desemulsificante. Nestes experimentos foi utilizado o frasco extrator de 50 mL, 200 rpm, e o volume de solução extratora foi mantido constante (5 mL de H_2O). Para a determinação de cloreto na fase aquosa por detecção colorimétrica, foram utilizadas as condições de medida previamente otimizadas, sendo: 500 μL de amostra, 85 μL de AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e 30 μL de K_2CrO_4 ($0,257 \text{ mol L}^{-1}$). As imagens foram obtidas com 80 lx de iluminação, utilizando a câmera endoscópica a 2,193 cm de distância focal, com uma configuração de 64 x 64 pixels. O pH dos extratos obtidos pelo método B variou de 5 a 6 e, portanto, não foram necessários ajustes de pH. A determinação de cloreto também foi feita por titulação potenciométrica para comparação e os resultados por

ambas as técnicas após extração pelo método B foram comparados com os valores obtidos por IC após MIC e conforme recomenda a norma ASTM D 6470 (Tabela 13).

Tabela 14 - Resultados de cloreto em petróleo obtido pelo método de extração B, seguido da determinação por colorimetria ou por titulação potenciométrica, por IC após MIC e pela norma ASTM D 6470 (valores em mg g^{-1} , média \pm desvio padrão, $n = 3$).

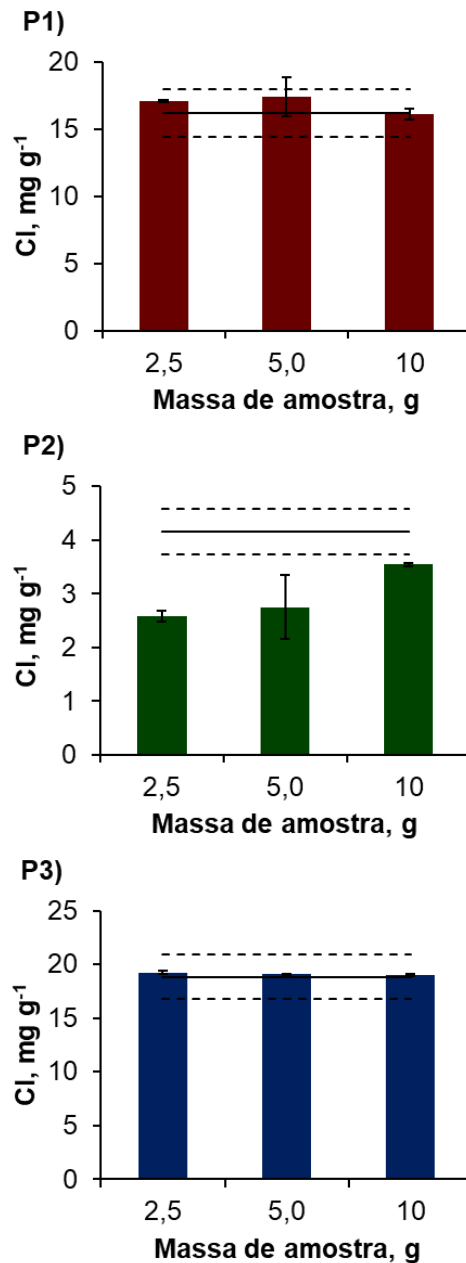
Amostra	Método proposto ^a	Método proposto ^b	MIC ^c	ASTM D 6470 ^b
P1	15,4 \pm 0,7	16,6 \pm 0,8	14,7 \pm 2,0	16,2 \pm 1,3
P2	3,54 \pm 0,14	3,77 \pm 0,27	3,59 \pm 0,33	4,16 \pm 0,41
P3	18,6 \pm 1,6	19,4 \pm 1,2	18,8 \pm 2,0	31,0 \pm 2,4
P4	3,01 \pm 0,36	3,16 \pm 0,15	3,25 \pm 0,23	nd
P5	6,87 \pm 0,46	6,82 \pm 0,36	6,67 \pm 0,56	nd

Determinação ^acolorimétrica em dispositivo portátil com uso do PhotoMetrix PRO, ^btitulação potenciométrica e ^cIC. nd = não determinado (quantidade insuficiente de amostra).

Os valores encontrados pelo método proposto (por análise colorimétrica utilizando o PhotoMetrix ou por titulação potenciométrica) não apresentaram nenhuma diferença estatística significativa (ANOVA) em relação aos obtidos pelos demais métodos. Dessa forma, foi verificado que o método de preparo de amostra foi compatível com ambas as técnicas de medida, além de viabilizar resultados exatos para as cinco amostras de petróleo utilizadas neste trabalho.

Também para a extração pelo método B, foi feita a avaliação da viabilidade do aumento da massa de amostra visando melhorar o limite de detecção do método proposto. Nesse sentido, experimentos utilizando 2,5, 5 e 10 g de amostra foram feitos utilizando as amostras de petróleo P1, P2 e P3. As condições de extração foram as mesmas pré-definidas pelo planejamento DCCR: 50 °C, 35 min de extração e 1,90 % (m m^{-1}) de desemulsificante. Nestes experimentos foi utilizado o frasco extrator de 50 mL, a 200 rpm e o volume de solução extratora foi mantido constante (5 mL de H_2O). A determinação de cloreto foi feita por titulação potenciométrica. Os resultados obtidos foram comparados com os valores de referência e estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Concentração de cloreto após a extração pelo método B utilizando diferentes massas de amostra, utilizando os petróleos P1, P2 e P3. Condições: 1,90% m m⁻¹ de desemulsificante, 5 mL de H₂O, 30 min de extração a 200 rpm, 55 °C e em frasco extrator de 50 mL. As linhas representam a média (—) e o desvio padrão (- - -) do valor de referência (n = 3).



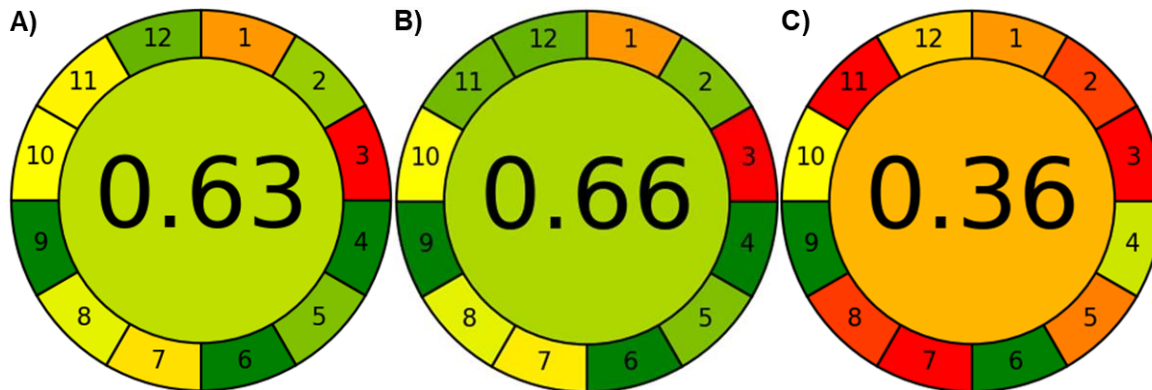
Para os petróleos P1 e P3, nenhuma diferença estatística (ANOVA) foi observada em comparação com os respectivos valores de referência, para nenhuma das condições avaliadas (2,5, 5 ou 10 g), isso demonstra que, para estes petróleos, foi possível o aumento de massa de amostra para até 10 g, resultando em um limite de detecção e de quantificação de 0,034 mg g⁻¹ e 0,093 mg g⁻¹, respectivamente. Em

contrapartida, para o petróleo P2, diferenças foram observadas para todas as condições avaliadas, demonstrando que para este petróleo, há a necessidade da utilização de uma menor massa de amostra. Nesse caso, considerando a massa de 0,5 g o limite de detecção foi de 0,687 mg g⁻¹ e o limite de quantificação foi de 1,86 mg g⁻¹.

4.4 AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS DA QUÍMICA ANALÍTICA VERDE DOS MÉTODOS PROPOSTOS

Após a otimização de dois métodos de preparo de amostra (método A - utilizando acetato de etila como solvente sem desemulsificante e método B - utilizando desemulsificante sem solvente orgânico), ambos foram avaliados em termos de sustentabilidade do método em comparação com a norma ASTM D 6470, utilizando a calculadora *Analytical GREENness* (AGREE) (PENA-PEREIRA, et al., 2020). Trata-se de um software que foi proposto recentemente como uma ferramenta para avaliar métodos analíticos desde a coleta da amostra até a quantificação do analito, considerando informações como o número de etapas de preparo de amostra (bem como frequência analítica), o tipo de análise (on-line, off-line ou in-line), o consumo energético, bem como o consumo e a geração de resíduos oriundos do processo desde o preparo de amostra até a quantificação, além de outros parâmetros. Os critérios de entrada são os 12 princípios da química analítica verde, onde cada variável é transformada em uma escala de 0 a 1 (refletida em uma escala de cores vermelha, amarela e verde). Os dados geram um gráfico, com a pontuação geral do método ao centro e a pontuação específica para cada um dos 12 princípios ao redor. Tanto a pontuação geral, quanto a pontuação específica de cada parâmetro são representados pela escala de cores (verde, amarelo e vermelho) para facilitar a visualização (PENA-PEREIRA, et al., 2020). Os parâmetros de entrada considerados para cada método avaliado estão apresentados no ANEXO 2. Na Figura 26 está apresentado o gráfico com os resultados para o método A (utilizando acetato de etila como solvente), método B (utilizando desemulsificante e água como solução de extração) e método de referência (norma ASTM D 6470).

Figura 26 - Avaliação das características dos métodos miniaturizados desenvolvidos neste trabalho para a extração de cloreto de petróleo utilizando a métrica verde *AGREEnness calculator* (PENA-PEREIRA, et al., 2020). A) com extração pelo método A utilizando acetato de etila como solvente e sem desemulsificante; B) com extração pelo método B utilizando desemulsificante e sem solvente; e C) método de referência ASTM D 6470.



Com base nos resultados obtidos, os métodos propostos obtiveram pontuação geral de 0,63 (método A - utilizando acetato de etila) e de 0,66 (método B - utilizando desemulsificante), conforme as Figuras 26A e 26B, respectivamente. Ambos apresentaram um melhor desempenho em comparação com a norma ASTM D 6470, onde foi obtida uma pontuação de 0,36 (Figura 26C).

Além da pontuação geral, foi observado que dentre os 12 princípios da química analítica verde, o desempenho de ambos os métodos variou de bom a excelente em sete deles (princípios 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Apenas em relação aos princípios 1 e 3 os métodos apresentaram um desempenho inferior. Isso pois não foi possível a análise direta (conforme recomenda o princípio 1), utilizando a colorimetria em imagens digitais. Foi necessário um pré-tratamento da amostra e, portanto, a análise precisou ser conduzida em modo *off-line* (não atendendo ao princípio 3 que recomenda a análise *in situ*).

Em contrapartida, para o método padrão ASTM D 6470, apenas os princípios 6 e 9 tiveram um desempenho excelente no que diz respeito a evitar o procedimento de derivatização e ao uso de uma técnica de medição com baixo consumo energético (titulação potenciométrica), tais pontuações também foram observados para os métodos propostos. Por outro lado, a pontuação da norma oficial para outros princípios variou de amarelo a vermelho por se tratar de um método não miniaturizado, com alto consumo de solventes orgânicos, tanto no pré-tratamento da

amostra (extração), bem como na etapa de quantificação, além da elevada geração de resíduos (cerca de 376 mL no total).

Ainda que o pré-tratamento da amostra e a análise off-line sejam comuns aos dois métodos, essas condições são necessárias para a determinação do teor de sais em petróleo, devido à complexidade da matriz, somada à necessidade de obtenção de soluções compatíveis com as técnicas de medida. Assim, tais parâmetros não devem ser vistos como desvantagens significativas dos métodos propostos. Além disso, outros benefícios foram observados. Em geral, o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos não foi necessário (ou reduzido, como no caso do método A que requer 1,05 mL de acetato de etila). Além disso, a geração de resíduos total para os métodos A e B totalizaram cerca de 6 mL para ambos. Resultando em uma redução de aproximadamente 250% em comparação com a norma ASTM D 6470 (376 mL).

A frequência analítica utilizando a norma ASTM D 6470 é de aproximadamente 2 amostras por hora, sendo muito inferior ao observado para os métodos propostos, onde foram possíveis o pré-tratamento e a quantificação por colorimetria de 12 amostras por hora. Além disso, o volume de resíduo tóxico gerado foi reduzido em mais de 1.500 vezes, visto que foram descartados cerca de 1 mL utilizando o método A (em função do uso de acetato de etila, nitrato de prata e cromato de potássio), de 0,1 mL para o método B (em função do uso de nitrato de prata e cromato de potássio na etapa de quantificação). Em contrapartida, mais de 181 mL são descartados conforme a norma ASTM D 6470 (em função do uso de xileno, acetona, ácido nítrico e cristais de nitrato de bário).

Portanto, os métodos propostos podem ser considerados alternativas adequadas para a determinação de cloreto em petróleo, visto que atendem as demandas do ponto de vista analítico, com simplicidade, robustez, baixo custo e possibilidade de implementação em rotina. Além disso, os métodos atenderam aos preceitos da química analítica verde de acordo com parâmetros discutidos na literatura (ALY e GÓRECKI, 2020; ARMENTA, et al., 2019; CHEMAT, et al., 2019; KUROWSKA-SUSDORF, et al., 2019; NAMIEŚNIK, 2001; TOBISZEWSKI, et al., 2010).

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste estudo, o uso da determinação colorimétrica em dispositivo portátil com aquisição de imagens com câmera endoscópica e processamento de dados utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO foi considerado viável para a determinação de cloreto em petróleo. Foram desenvolvidos dois métodos miniaturizados para a extração dos sais de modo a viabilizar a determinação colorimétrica, ambos alinhados aos preceitos da química analítica verde. Os métodos foram desenvolvidos a partir de protocolos simples, sendo necessário um pequeno número etapas desde o preparo de amostra até a análise colorimétrica. Além disso, foram aplicáveis a amostras com diferentes teores de sais. Após as avaliações, foi definido um tempo de 30 min, temperatura de 55 °C, 5 mL de água como extrator e 1,05 mL de solvente orgânico (acetato de etila) - método A ou 35 min, temperatura de 50 °C, 5 mL de água como extrator e 1,90% (m m⁻¹) de desemulsificante (sem solvente orgânico) - método B. Foi possível o uso de massas de amostra de até 10 g de petróleo, resultando em um limite de detecção de 0,034 mg g⁻¹ (com exceção da amostra de petróleo P2, em que a massa de amostra limite foi de 0,7 g usando o método de extração A ou 0,5 g usando o método de extração B). Adicionalmente, ambos os métodos viabilizaram extratos compatíveis com a análise colorimétrica (inclusive de pH). Somado a isso, os resultados obtidos por ambos os métodos não apresentaram diferenças estatísticas significativas (ANOVA) em comparação com aqueles de referência (obtidos por IC após MIC ou com a norma ASTM D 6470), demonstrando a robustez dos métodos.

Os parâmetros da curva de calibração foram definidos considerando as variáveis intrínsecas às reações de precipitação envolvidas, tais como proporção molar (1:1 Ag:cromato de potássio), tempo de reação (20 a 30 s) e pH da solução (5 a 7). Foram também definidas as condições de iluminação (80 lx), volume de solução (600 µL) e região de interesse (64 x 64 pixels). Nas melhores condições, foram utilizadas 27 amostras e 3 fatores para a construção do modelo PLS, com um R² superior a 0,99. O modelo foi adequado para a predição de extratos com pH variando de 5 a 7 utilizando soluções de referência em meio aquoso. Além disso, o modelo foi adequado para a determinação de cloreto em extratos reais oriundos dos protocolos de extração previamente otimizados.

Por fim, os métodos propostos agregaram diversas vantagens frente a norma ASTM D 6470, dentre elas a miniaturização do sistema, a redução no consumo de solventes orgânicos e no descarte de resíduos. Somado ao aumento da frequência analítica desde a etapa de preparo de amostra à quantificação. Os aspectos verdes dos métodos foram alinhados aos preceitos da química analítica verde, conforme demonstrado pela métrica AGREEnness. Foram obtidos scores de 0,63, 0,66 e 0,36, respectivamente, para a detecção colorimétrica após o método miniaturizado de extração A, detecção colorimétrica após o método miniaturizado de extração B e para a norma ASTM. Com os métodos desenvolvidos, a geração de resíduos foi reduzida em aproximadamente 250%, a frequência analítica foi aumentada cerca de 6 vezes e a geração de resíduos tóxicos foi reduzida em mais de 1.500 vezes, em comparação com a norma (ASTM D 6470).

Dessa forma, os protocolos desenvolvidos neste trabalho atenderam as demandas analíticas, como facilidade de uso, frequência analítica satisfatória, baixo custo, simplicidade e aplicabilidade para diversas amostras de petróleo, podendo ser implementado em rotinas de laboratório, inclusive na indústria. Além disso, algumas alterações (como a substituição da câmera endoscópica) ao longo das investigações feitas neste estudo, não afetaram a reprodutibilidade dos resultados. No entanto, a principal desvantagem dos procedimentos desenvolvidos é a necessidade de uso de uma mesa agitadora e de uma centrífuga (materiais que dificultam a análise em tempo real e a campo), pois demandam de instalações laboratoriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Testing Materials D 3230 - Standard test method for salts in crude oil (electrometric method), 2019.

American Society for Testing Materials D 4175 - Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, 2019.

American Society for Testing Materials D 4377 - Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration, 2011.

American Society for Testing Materials D 4807 - Standard test method for sediment in crude oil by membrane filtration, 2015.

American Society for Testing Materials D 4929 - Standard test method for determination of organic chloride content in crude oil, 2016.

American Society for Testing Materials D 6470 - Standard test method for salts in crude oil (potentiometric method), 2015.

ABDEL-RAOUF, M. **Crude oil emulsions: Composition stability and characterization**, InTech, Croácia, 1st ed., 2012.

ABDULREDHA, M. M. et al. Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques, **Arabian Journal of Chemistry**, 2020, 13, 3403-3428.

ALMEIDA, G. S. G.; SOUZA, W. B. **Engenharia dos polímeros: tipos de aditivos, propriedades e aplicações**, Erica, São Paulo, 2015.

ALY, A. A.; GÓRECKI, T. Green approaches to sample preparation based on extraction techniques, **Molecules**, 2020, 25.

ANP, **Boletim da Produção de Petróleo e gás natural**, Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/producao/2020-03-boletim.pdf>. Acesso em junho de 2020.

ANP, **O pré-sal**, Disponível em: <http://www.anp.gov.br/carregamento-comercializacao-autoprodutor-autoimportador-consumo-em-refinarias-e-fafens/2-uncategorised/4076-o-pre-sal>. Acesso em junho de 2020.

ANTES, F. G. et al. Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination, **Anal. Methods**, 2010, 3, 288-293.

ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. Green Spectroscopy: A Scientometric Picture, **Spectrosc Lett**, 2009, 42, 277-283.

ARMENTA, S. et al. Green Analytical Chemistry, **Trends Analyt. Chem.**, 2008, 27, 497-511.

ARMENTA, S. et al. Green extraction techniques in green analytical chemistry, **Trends Analyt. Chem.**, 2019, 116, 248-253.

BARIN, J. S. et al. Infrared thermal imaging: A tool for simple, simultaneous, and high-throughput enthalpimetric analysis, **Anal Chem**, 2015, 87, 12065-12070.

BÖCK, F. C. et al. Rapid determination of ethanol in sugarcane spirit using partial least squares regression embedded in smartphone, **Food Anal. Methods**, 2018, 11, 1951-1957.

BÖCK, F. C. et al. PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones, **J. Chemom.**, 2020, e3251.

BRERETON, R. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry, **Analyst**, 2000, 125, 2125-2154.

BRERETON, R. G. **Applied chemometrics for scientists**, John Wiley & Sons, 2007.

BRERETON, R. G. **Chemometrics for pattern recognition**, John Wiley & Sons, 2009.

CAPELLO, C. et al. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents, **Green Chem.**, 2007, 9, 927-993.

CHANG, H. P. et al. Development of a method for on-line determination of chlorine impurity in crude oil by using fast neutrons, **Fuel**, 2017, 209, 643-649.

CHANG, H. P. et al. Implementation of the Monte Carlo Library Least-Squares (MCLLS) approach for quantification of the chlorine impurity in an on-line crude oil monitoring system, **Radiat. Phys. Chem.**, 2019, 155, 197-201.

CHEMAT, F. et al. Portability in analytical chemistry: a green and democratic way for sustainability, **Curr. Opin. Green Sustain. Chem.**, 2019, 19, 94-98.

COSTA, A. B. et al. PhotoMetrix UVC: A new smartphone-based device for digital image colorimetric analysis using PLS regression, **J. Braz. Chem. Soc.**, 2020, In press.

COSTA, V. et al. Chromium speciation in leather samples: An experiment using digital images, mobile phones and environmental concepts, **Ecletica Quimica J.**, 2019, 44, 62-74.

CUARTERO, M. et al. Paper-based thin-layer coulometric sensor for halide determination, **Anal. Chem.**, 2015, 87, 1981-1990.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995), **Pure Appl. Chem.**, 1995, 67, 1699-1723.

DIEHL, L. O. et al. Separation of heavy crude oil emulsions using microwave radiation for further crude oil analysis, **Sep. Sci. Technol.**, 2011, 46, 1358-1364.

DINIZ, P. H. G. D. Chemometrics-assisted color histogram-based analytical systems, **J. Chemom.**, 2020, e3242.

DIONIZIO, B. S. et al. Evaluation of the quality of formulations containing lactase (β -galactosidase) employing gel electrophoresis and cell phone, **Brazilian J. Anal. Chem.**, 2019, 6, 38-46.

DJUVE, J. et al. Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions, **Colloid Polym. Sci.**, 2001, 279, 232-239.

DOYLE, A. et al. Direct chlorine determination in crude oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry: An improved method based on a proper strategy for sample homogenization and calibration with inorganic standards, **Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.**, 2011, 66, 368-372.

DUTTA, M. et al. Total chloride analysis in petroleum crude samples: challenges and opportunities, **ACS Symp. Ser.**, 2019, 1320, 281-310.

ENDERS, M. S. P. et al. Determination of chlorine in crude oil by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using AlCl, InCl, and SrCl molecules, **Energy and Fuels**, 2016, 30, 3637-3643.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**, LTC, 1st ed., 2012.

FARAH, M. A. et al. Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction, **J. Pet. Sci. Eng.**, 2005, 48, 169-184.

FERREIRA, M. M. C. et al. Chemometrics I: Multivariate calibration, a tutorial, **Quim. Nova**, 1999, 22, 724-731.

FORTUNY, M. et al. Measuring salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure, **Fuel**, 2008, 87, 1241-1248.

GAIAO, E. N. et al. Digital image-based titrations, **Anal. Chim. Acta**, 2006, 570, 283-290.

GAJDOSECHOVA, Z. et al. A rapid and sensitive method for the determination of inorganic chloride in oil samples, **Anal. Chim. Acta**, 2019, 1064, 40-46.

GELADI, P.;KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial, **Anal. Chim. Acta**, 1986, 185, 1-17.

GELADI, P. et al. Image analysis and chemical information in images, **Anal. Chim. Acta**, 1986, 191, 473-480.

GONDAL, M. A. et al. Determination of chloride content in different types of cement using laser-induced breakdown spectroscopy, **J. Spectrosc. Lett.**, 2009, 42, 171-177.

GRASEL, F. et al. Principal component analysis of commercial tannin extracts using digital images on mobile devices, **J. Braz. Chem. Soc.**, 2016, 27, 2372-2377.

GRAY, M. R. et al. Kinetics of hydrolysis of chloride salts in model crude oil, **J. Pet. Sci. Technol.**, 2008, 26, 1924-1933.

GREGUŠ, M. et al. Portable capillary electrophoresis instrument with contactless conductivity detection for on-site analysis of small volumes of biological fluids, **J. Chromatogr. A**, 2016, 1427, 177-185.

GROYSMAN, A. **Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry**, Springer, Switzerland, 1st ed., 2017.

GUARDIA, M.;GARRIGUES, S. **Handbook of green analytical chemistry**, John Wiley & Sons, New Jersey, 1st ed., 2012.

HELFER, G. A. et al. PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices, **J. Braz. Chem. Soc.**, 2017, 28, 328-335.

HELFER, G. A. et al. A new tool for interpretation of thermal stability of raw milk by means of the alizarol test using a PLS model on a mobile device, **Anal. Methods**, 2018, 11, 2022-2028.

JESUS, J. R. et al. Quantifying proteins at microgram levels integrating gel electrophoresis and smartphone technology, **J. Proteomics**, 2019, 198, 45-49.

KUROWSKA-SUSDORF, A. et al. Green analytical chemistry: Social dimension and teaching, **Trends Analyt. Chem.**, 2019, 111, 185-196.

LUMBAQUE, E. C. et al. Total dissolved iron and hydrogen peroxide determination using the PhotoMetrix PRO application: A portable colorimetric analysis tool for controlling important conditions in the solar photo-Fenton process, **J. Hazard. Mater.**, 2019, 378, 1-9.

MA, R. et al. Distribution and qualitative and quantitative analyses of chlorides in distillates of shengli crude oil, **Energy and Fuels**, 2017, 31, 374-378.

MAIA FILHO, D. et al. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability, **Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.**, 2012, 396, 208-212.

MARQUES, O. F.;NETO, H. V. **Processamento digital de imagens**, Brasport, Rio de Janeiro, 1st ed., 1999.

MCCRACKEN, K.; YOON, J.-Y. Recent approaches for optical smartphone sensing in resource-limited settings: A brief review, **Anal Methods**, 2016, 8, 6591–6601.

MEIJA, J. et al. Mohr's method challenge, **Anal. Bioanal. Chem.**, 2016, 408, 1721-1722.

MORAES, D. P. et al. Microwave-assisted procedure for salinity evaluation of heavy crude oil emulsions, **Energy Fuels**, 2010, 24, 2227-2232.

MORAN, M. S. et al. Opportunities and limitations for image-based remote sensing in precision crop management, **Remote Sens Environ**, 1997, 61, 319-346.

MORIGAKI, M. K. et al. Salinity of crude oil: optimization of methodology and new method for extraction of salt in petroleum, **Quim. Nova**, 2010, 33, 607-612.

NAMIEŚNIK, J. Green analytical chemistry – some remarks, **J. Sep. Sci.**, 2001, 24, 151-153.

NASCENTES, C. C. et al. CURRENT STATUS, TRENDS AND CHALLENGES ON ANALYTICAL CHEMISTRY IN BRAZIL, **CURRENT STATUS, TRENDS AND CHALLENGES ON ANALYTICAL CHEMISTRY IN BRAZIL**, 2017, 40, 643-649.

NASCIMENTO, M. S. **Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo.** Tese (doutorado em química) - Universidade de Santa Maria, Santa Maria. 2020. 153 p.

NATURAL, E. B. d. A. d. P. e. G., **O pré sal**, Disponível em: <https://www.presalpetroleo.gov.br/ppsa/o-pre-sal/caracteristicas>. Acesso em junho de 2020.

NELSON, J. et al. Determination of chloride in crude oils by direct dilution using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS), **J. Anal. At. Spectrom.**, 2019, 34, 1433-1438.

NOGUEIRA, S. A. et al. Monitoring acid-base titrations on wax printed paper microzones using a smartphone, **Micromachines**, 2017, 8.

OLIVEIRA, I. K. S. et al. Determination of chlorine in crude oil emulsified via the MgCl molecule by HR-CS MAS, **J. Braz. Chem. Soc.**, 2018, 29, 571-578.

OLIVEIRA, P. A. C. **Medidas colorimétricas com smartphones para identificação de amostras de cocaína e quantificação de alguns adulterantes.** Dissertação (mestrado em química) - Universidade de Brasília, Brasília. 2017. 69 p.

PAPPIS, C. et al. Point-of-use determination of fluoride and phosphorus in water through a smartphone using the PhotoMetrix® App, **Brazilian J. Anal. Chem.**, 2019, 6, 58-66.

PENA-PEREIRA, F. et al. AGREE — Analytical GREENness Metric Approach and Software, **Anal. Chem.**, 2020, 92, 10076-10082.

PEREIRA, J. S. F. et al. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, **Spectrochim. Acta Part. B At. Spectrosc.**, 2009, 64, 554-558.

PHOONSAWAT, K. et al. A distance-based paper sensor for the determination of chloride ions using silver nanoparticles, **Analyst**, 2018, 143, 3867-3873.

PINTO, R. U. **Desenvolvimento de método para remoção de água, sal e sedimento de petróleos do pré-sal empregando radiação micro-ondas.** Dissertação (mestrado em química) - Universidade de Santa Maria, Santa Maria. 2019. 98 p.

PRAT, D. et al. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents, **Green Chem.**, 2015, 18, 288-296.

PRATS-MONTALBÁN, J. M. et al. Multivariate image analysis: A review with applications, **Chemometr. Intell. Lab. Syst.**, 2011, 107, 1-23.

QUELHAS, A. D. et al. **Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**, LTC, 2010.

RAHBAR, M. et al. Instrument-free argentometric determination of chloride via trapezoidal distance-based microfluidic paper devices, **Anal. Chim. Acta.**, 2019, 1063, 1-8.

RAMALHO, J. B. V. S. et al. Effect of the structure of commercial poly (ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism, **Quim. Nova**, 2010, 33, 1664-1670.

ROBAINA, N. F. et al. Determination of chloride in brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking, **J. Chromatogr. A**, 2016, 1458, 112-117.

SAD, C. M. S. et al. New methodology for heavy oil desalination, **Fuel**, 2015, 150, 705-710.

SANGWINE, S. J.;HORNE, R. E. N. **The colour image processing handbook**, Springer, New York, 1st ed., 2012.

SCHLESNER, S. K. **Determinação de açúcares totais em refrigerantes com smartphone.** Dissertação (mestrado em ciência e tecnologia de alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2020. 88 p.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of analytical chemistry**, Cengage Learning, Michigan, 9th ed., 2013.

SOARES, S. et al. A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone, **Microchem. J.**, 2017, 133, 195-199.

SOARES, S. et al. Spot test exploiting smartphone-based digital images for determination of biodiesel in diesel blends, **Microchem. J.**, 2020, 152.

SOARES, S.;ROCHA, F. R. P. A simple and low-cost approach for microdistillation: Application to methanol determination in biodiesel exploiting smartphone-based digital images, **Talanta**, 2019, 199, 285-289.

SOARES, S. et al. A novel spot test based on digital images for determination of methanol in biodiesel, **Talanta**, 2019, 195, 229-235.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**, Wiley, 2002.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**, CRC Press, Florida, 2006.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum product analysis**, John Wiley & Sons, 2015.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Interciência: Rio de Janeiro, 1st ed., 2004.

TOBISZEWSKI, M. et al. Green analytical chemistry - theory and practice, **Chem. Soc. Rev.**, 2010, 39, 2869-2878.

TOBISZEWSKI, M. et al. A solvent selection guide based on chemometrics and multicriteria decision analysis, **Green Chem.**, 2015, 17, 4773-4785.

UMAR, A. A. et al. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids, **J. Pet. Sci. Eng.**, 2018, 165, 673-690.

VITTORAZZI, B. V. et al. Classificando cédulas brasileiras (R\$) usando análise de imagem por smartphone, **Quim. Nova**, 2020, 43, 447-454.

VOGEL, A. I. et al. **Análise química quantitativa**, LTC, Rio de Janeiro, 6th ed., 2002.

VOGEL, A. I. et al. **Análise química quantitativa**, LTC, Rio de Janeiro, 6th ed., 2019.

WANG, J. et al. Miniature fluorescent sensor for chloride ion concentration determination based on modified Stern-Volmer Equation, **Measurement. (Lond)**, 2013, 46, 3982-3987.

WU, B. et al. Distribution and identification of chlorides in distillates from YS crude oil, **Energy and Fuels**, 2015, 29, 1391-1396.

YULIA, Y. et al. Qualitative analysis method of detection of wax content in gorengan using smartphone, **J. Pharm. Sci. Community**, 2018, 15, 7-15.

ANEXO 1

Tabela dos coeficientes de regressão gerados para cloreto após extrações feitas com desemulsificante e água, utilizando o delineamento composto central rotacional (DCCR). Os valores destacados em negrito indicam os efeitos significativos para as variáveis avaliadas.

Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	3,3867	0,1168	28,9923	0,0000	-
A (L)	0,0592	0,0413	1,4326	0,1798	1,3392
A (Q)	-0,0281	0,0443	-0,6341	0,5390	0,4021
B (L)	0,4175	0,0413	10,1091	0,0000	107,132
B (Q)	-0,1593	0,0443	-3,5976	0,0042	12,9428
C (L)	0,4198	0,0489	8,5915	0,0000	69,3828
C (Q)	-0,0846	0,0546	-1,5482	0,1499	2,3969
D (L)	0,3592	0,0413	8,6967	0,0000	107,043
D (Q)	-0,1006	0,0443	-2,2711	0,0442	5,1578
A (L) x B (L)	0,0075	0,0506	0,1483	0,8848	0,0220
A (L) x C (L)	0,0063	0,0506	0,1236	0,9039	0,0153
A (L) x D (L)	0,0488	0,0506	0,9638	0,3559	0,9289
B (L) x C (L)	-0,1675	0,0506	-3,3115	0,0069	10,9660
B (L) x D (L)	-0,1100	0,0506	-2,1747	0,0523	4,7294
C (L) x D (L)	-0,2838	0,0506	-5,6098	0,0002	31,4697

A - Massa, B - tempo, C - temperatura, D - desemulsificante. L - linear, Q - quadrático.
 $R^2 = 0,96771$. Soma dos quadrados residual = 0,0409355

ANEXO 2

Tabela dos parâmetros considerados para a avaliação da sustentabilidade dos métodos miniaturizados (A e B) desenvolvidos para a extração de cloreto de petróleo e posterior determinação colorimétrica em comparação com a ASTM D 6470, utilizando a métrica *AGREEnness calculator* (PENA-PEREIRA, et al., 2020).

Parâmetros	Método A	Método B	ASTM D 6470
Método de análise	Requer pré-tratamento com número reduzido de etapas	Requer pré-tratamento com número reduzido de etapas	Requer pré-tratamento com número reduzido de etapas
Massa de amostra	0,7 g	0,5 g	40 g
Tipo de análise	off-line	off-line	off-line
Número de etapas	3 etapas: extração, centrifugação e quantificação	3 etapas: extração, centrifugação e quantificação	4 etapas: extração, filtração, remoção de compostos de enxofre e quantificação
Automatização e miniaturização	Semi-automático e miniaturizado	Semi-automático e miniaturizado	Semi-automático e não miniaturizado
Derivatização	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica
Resíduos analíticos	5,87 mL (0,7 g de amostra + 1,05 mL de acetato de etila + 5 mL de H ₂ O + 0,085 mL de AgNO ₃ + 0,03 mL de K ₂ CrO ₄)	5,62 mL (0,5 g de amostra + 0,0095 g de desemulsificante + 5 mL de H ₂ O + 0,085 mL de AgNO ₃ + 0,03 mL de K ₂ CrO ₄)	376 mL (40 g de amostra + 70 mL de xileno + 25 mL de álcool isopropílico + 105 mL de acetona + 125 mL de água + 5 mL de ácido nítrico + 10 mL de uma solução de NaCl + 0,5 g de cristais de Ba(NO ₃) ₂)
Quantidade de analitos e número de amostras que podem ser analisados em uma hora	Um analito, 12 amostras - 30 min de extração (12 amostras por ciclo), 5 min de centrifugação (6 extratos por vez) e 20 s por medida colorimétrica	Um analito, 12 amostras - 35 min de extração (12 amostras por ciclo), 5 min de centrifugação (6 extratos por vez) e 20 s por medida colorimétrica	Um analito, 2 amostras - 15 min de extração, 15 min para separação das fases e filtração, cerca de 10 min para a remoção dos compostos de enxofre 5 min para a medida
Consumo energético	< 0,1 kWh por amostra	< 0,1 kWh por amostra	< 0,1 kWh por amostra
Reagentes de fontes renováveis	Água	Água	Água
Descarte de resíduos tóxicos	1,16 mL	0,115 mL	181 mL
Toxicidade dos reagentes	Acetato de etila, AgNO ₃ e K ₂ CrO ₄ são tóxicos para a vida aquática	AgNO ₃ e o K ₂ CrO ₄ são tóxicos para a vida aquática	Xileno é altamente inflamável e tóxico para a vida aquática e HNO ₃ é corrosivo