



UFSM

Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM PETRÓLEO PESADO
RESÍDUO DE VÁCUO E COQUE POR ICP OES APÓS
COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS
EM SISTEMA FECHADO**

Paola de Azevedo Mello

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM PETRÓLEO PESADO
RESÍDUO DE VÁCUO E COQUE POR ICP OES APÓS
COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS
EM SISTEMA FECHADO**

por

Paola de Azevedo Mello

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

Santa Maria, RS, Brasil

2007

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM PETRÓLEO PESADO, RESÍDUO DE
VÁCUO E COQUE POR ICP OES APÓS COMBUSTÃO
INICIADA POR MICROONDAS EM SISTEMA FECHADO**

elaborada por

PAOLA DE AZEVEDO MELLO

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

COMISSÃO EXAMINADORA

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

Boaventura Freire dos Reis (CENA-USP)

Elizabeth Marques Moreira (CENPES-RJ)

Santa Maria, 31 de Julho 2007

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria e ao **Setor de Química Industrial e Ambiental** pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico M. M. Flores**, pela orientação neste trabalho e também pelo exemplo de profissionalismo, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, pelo convívio e pela amizade.

Ao Prof. Dr. **Boaventura F. dos Reis**, pela participação na banca examinadora e pelas sugestões que contribuíram para esta dissertação.

À **Elizabeth M. Moreira**, pelas contribuições durante o decorrer deste trabalho e pela participação na banca examinadora, através da qual estendo meus agradecimentos a Petrobrás S.A.

Ao Prof. Dr. **Valderi L. Dressler** pela contribuição durante o desenvolvimento das atividades de mestrado, por sua co-orientação, além do incentivo, amizade e exemplo profissional.

Ao Prof. Dr. **José Neri G. Paniz**, pelo auxílio no decorrer deste trabalho, bem como pela amizade e pelo convívio.

A todos os integrantes do Setor de Química Industrial e Ambiental do Departamento de Química da UFSM, pelo convívio, amizade e colaboração. Em especial, ao **Cristiano K. Giesbrecht, Diogo P. de Moraes, Juliana S. F. Pereira, Juliano S. Barin, Liange de O. Diehl, Maria de Fátima P. dos Santos e à Márcia F. Mesko**, pela colaboração direta na execução deste trabalho.

Ao **Ademir e Valéria** da secretária do PPGQ pela atenção.

Ao **Diogo**, pelo companheirismo, amizade, convívio e pela contribuição neste trabalho.

Em especial, agradeço a minha **família** pelo suporte e compreensão incondicional, principalmente à minha mãe **Tânia** e à minha irmã **Mel**.

“A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento.”

Platão

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS	<i>.xii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	<i>xv</i>
RESUMO	<i>xvii</i>
ABSTRACT	<i>xviii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. O PETRÓLEO	5
2.1.1. Generalidades.....	5
2.1.2. Processamento do petróleo	6
2.1.3. O coque.....	10
2.1.4. Propriedades físicas e composição química do petróleo	12
2.2. O TEOR DE ENXOFRE NO PETRÓLEO	15
2.3. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS	20
2.3.1. Fusão	22
2.3.2. Decomposição por via úmida.....	23
2.3.3. Decomposição por combustão.....	29
2.3.3.1. Decomposição por combustão em sistemas abertos	30
2.3.3.2. Decomposição por combustão em sistemas fechados.....	34

2.4. COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS EM SISTEMA FECHADO	44
2.5. OUTRAS METODOLOGIAS DE DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM PETRÓLEO, FRAÇÕES E DERIVADOS	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1. INSTRUMENTAÇÃO	55
3.2. REAGENTES	58
3.3. AMOSTRAS	59
3.3.1. Caracterização das amostras.....	60
3.4. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS	60
3.5. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO	61
3.6. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO	62
3.6.1. Decomposição por via úmida assistida por microondas	62
3.6.2. Decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)	63
3.7. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS RELACIONADOS AO PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS (MIC)	67
3.7.1. Determinação do intervalo de tempo da combustão	67
3.7.2. Determinação da massa máxima de amostra	68
3.7.3. Determinação da pressão de oxigênio	68
3.7.4. Avaliação da solução absorvedora	69
3.7.5. Avaliação do intervalo de tempo do programa de irradiação	69
3.7.6. Resumo do procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC).....	70
3.8. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL	71

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	72
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	72
4.2. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS	73
4.3. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO	74
4.4. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO	74
4.4.1. Decomposição por via úmida assistida por microondas	74
4.4.2. Decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)	76
4.5. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS RELACIONADOS AO PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO	80
4.5.1. Determinação do intervalo de tempo da combustão	80
4.5.2. Determinação da massa máxima de amostra e da pressão de oxigênio.....	82
4.5.3. Avaliação da solução absorvedora e do intervalo de tempo do programa de irradiação	85
4.6. DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS (MIC)	95
4.7. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL	97
5. CONCLUSÕES	99
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Bomba de combustão de aço empregada para o procedimento de decomposição de amostras (adaptado da referência 41)..... 35
- Figura 2.** (a) Frasco de combustão de oxigênio (Schöniger) e (b) seqüência básica do procedimento de decomposição utilizando o frasco de oxigênio (adaptado da referência 41) 40
- Figura 3.** Primeiro sistema de decomposição por combustão iniciada por microondas em sistema fechado (cortesia da referência 24) 44
- Figura 4.** Sistema empregado no procedimento de combustão iniciada por microondas associado a um equipamento comercial, utilizando frascos de quartzo (adaptado da referência 42)..... 46
- Figura 5.** Frasco de quartzo e suporte empregados no procedimento da combustão iniciada por microondas (cortesia da referência 74) 47
- Figura 6.** Suporte de quartzo comercial para o procedimento de decomposição por MIC..... 49
- Figura 7.** (a) Forno de microondas comercial Multiwave 3000[®] e (b) rotor com os frascos de quartzo, utilizados nos procedimentos de decomposição por via úmida e por combustão iniciada por microondas (MIC)..... 55
- Figura 8.** Suporte de quartzo utilizado no procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC) (cortesia da referência 74) 64

- Figura 9.** (a) Amostras de petróleo e resíduo de vácuo, envolvidas em polietileno (b) amostras de petróleo e resíduo de vácuo em cápsula de policarbonato e (c) coque, em forma de comprimido, para a colocação na base do suporte para a decomposição por MIC..... 65
- Figura 10.** Amostra de petróleo na base do suporte de quartzo, no interior do frasco, para a decomposição por MIC..... 65
- Figura 11.** Visualização da combustão de 300 mg de petróleo 68
- Figura 12.** Esquema das etapas do procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC) 71
- Figura 13.** Procedimento para homogeneização das amostras de petróleo 72
- Figura 14.** Seqüência para a preparação dos invólucros de polietileno envolvendo a amostra de petróleo para a decomposição por MIC, (a) a colocação do filme de polietileno sobre a placa, (b) colocação da amostra (c) fechamento do invólucro, (d) fechamento com a resistência elétrica, (e) invólucro contendo a amostra e (f) amostra de petróleo sobre a base do suporte de quartzo 79
- Figura 15.** Pressão máxima atingida no sistema em função da massa de coque utilizada na decomposição por MIC (n=5) 82
- Figura 16.** Pressão máxima atingida no sistema para diferentes pressões iniciais de O₂ empregadas na decomposição de coque de petróleo por MIC (n=5) 83
- Figura 17.** Recuperação de enxofre na amostra de coque de petróleo, utilizando H₂O e H₂O₂ como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3) 86

- Figura 18.** Recuperação de enxofre na amostra de coque de petróleo, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3) 88
- Figura 19.** Recuperação de enxofre na amostra de coque de petróleo, utilizando HNO_3 como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3)..... 89
- Figura 20.** Recuperação de enxofre na amostra de petróleo, utilizando H_2O_2 5% (v/v) e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3)..... 92
- Figura 21.** Recuperação de enxofre na amostra de resíduo de vácuo, utilizando H_2O_2 5% (v/v) e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3)..... 93

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Principais produtos obtidos do processamento do petróleo e faixas de destilação das respectivas frações 7
- Tabela 2.** Proporção dos principais constituintes presentes no petróleo..... 14
- Tabela 3.** Estruturas químicas dos principais compostos contendo enxofre, encontrados no petróleo..... 16
- Tabela 4.** Classificação dos procedimentos de decomposição de amostras (adaptação de Knapp).....22
- Tabela 5.** Trabalhos envolvendo a decomposição através da bomba de combustão e do frasco de oxigênio, para a determinação de enxofre (adaptado da referência 41)42
- Tabela 6.** Condições operacionais para as determinações de enxofre por ICP OES, nas amostras decompostas (180,731 e 182,034 nm)56
- Tabela 7.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do polietileno e das cápsulas de policarbonato, antes e depois do procedimento de descontaminação..... 62
- Tabela 8.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras de petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque de petróleo por via úmida assistida por radiação microondas..... 63

Tabela 9. Concentração de enxofre ($\mu\text{g g}^{-1}$) determinada nas amostras de petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque de petróleo por ICP OES, após a decomposição por via úmida assistida por radiação microondas (n=3)	75
Tabela 10. Tempo de ignição, duração das chamas e temperatura desenvolvida durante a combustão das amostras, no procedimento de decomposição por MIC	81
Tabela 11. Pressão máxima observada no sistema para a combustão de petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque de petróleo, variação da pressão e tempo de ignição, para a decomposição de 300 mg de amostra (n=5)	84
Tabela 12. Resultados obtidos para decomposição de material de referência certificado por MIC, para diferentes soluções absorvedoras, (n=3, determinações por ICP OES)	90
Tabela 13. Resultados obtidos para a decomposição por MIC* de materiais de referência certificados para carvão	91
Tabela 14. Determinação do pH das soluções absorvedoras, antes e após a combustão	94
Tabela 15. Resultados obtidos para a concentração de enxofre nas amostras de petróleo pesado, RV e coque de petróleo, após a decomposição por MIC e por via úmida assistida por microondas e posterior determinação por ICP OES (n=3)	95
Tabela 16. Resultados obtidos para a concentração de enxofre nas amostras de petróleo pesado, RV e coque de petróleo, após a decomposição por MIC e posterior determinação por ICP OES e IC (n=3)	96

Tabela 17. Teores de carbono residual determinados por ICP OES, empregando diferentes procedimentos de decomposição das amostras de petróleo pesado, RV e coque de petróleo (n=3)	97
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*.
2. CRM, material de referência certificado, do inglês *Certified reference material*.
3. DBT, dibenzotiofeno, C₁₂H₈S.
4. EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *U. S. Environmental Protection Agency*.
5. F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*.
6. HPA, sistema de decomposição em alta temperatura e pressão, do inglês *high pressure asher*.
7. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*.
8. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*.
9. IC, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*.
10. ID-TIMS, espectrometria de massa com ionização térmica e calibração por diluição isotópica, do inglês *isotope dilution thermal ionization mass spectrometry*.
11. IP, do inglês *Institute of Petroleum*.
12. IR, infra-vermelho, do inglês *infrared*.
13. LD, limite de detecção.
14. LQ, limite de quantificação.

15. LTA, sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado, do inglês *low temperature ashing*.
16. m/m, massa por massa.
17. MIC, combustão iniciada por microondas, do inglês *microwave-induced combustion*.
18. NIST, do inglês *National Institute of Standards and Technology*.
19. P. A., para análise.
20. PFA, perfluoralcóxido, do inglês *perfluoroalkoxi*.
21. PTFE, politetrafluoretileno, do inglês *polytetrafluoroethylene*.
22. RAT, resíduo atmosférico (resíduo da destilação do petróleo sob pressão atmosférica).
23. RCC, teor de carbono residual, do inglês *residual carbon content*.
24. RV, resíduo de vácuo (resíduo da destilação do petróleo a vácuo).
25. Trace-O-Mat, nome comercial do sistema de decomposição em sistema dinâmico.
26. v/v, volume por volume.
27. XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*.

RESUMO

Neste trabalho foi proposta a utilização da combustão iniciada por microondas em sistema fechado (MIC) para a decomposição de amostras de petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque de petróleo e posterior determinação de enxofre por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para o procedimento, um papel filtro (12 mg) é colocado na base de um suporte de quartzo juntamente com a amostra no interior de um frasco de quartzo originalmente aplicado para a decomposição por via úmida assistida por radiação microondas. Posteriormente, são adicionados 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} como iniciador de combustão. O frasco é pressurizado com oxigênio (20 bar) e a combustão das amostras é iniciada por ação da radiação microondas, sendo necessários cerca de 10 s de irradiação para a ignição.

Foram estudados diferentes tipos de soluções absorvedoras (H_2O , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e HNO_3) para a absorção de enxofre, bem como foi investigada a necessidade da aplicação de uma etapa adicional de refluxo após a combustão. Recuperações quantitativas foram obtidas para a utilização de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,05 mol L^{-1} ou H_2O_2 5% (v/v) para a combustão seguida de 5 min de refluxo da solução. Os resultados obtidos através da decomposição por MIC foram semelhantes aos obtidos por decomposição por via úmida assistida por radiação microondas. Adicionalmente, a concentração de enxofre nas amostras decompostas por MIC foi também determinada por cromatografia de íons (IC) e os resultados foram equivalentes aos obtidos por ICP OES. Foi possível a decomposição de até 500 mg de amostra e o teor de carbono residual dos digeridos foi sempre inferior a 1%. Para a decomposição de material de referência certificado foi obtida concordância de $99,1 \pm 1,1\%$ e de $100,1 \pm 1,2\%$, respectivamente para o uso de H_2O_2 5% (v/v) e de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,05 mol L^{-1} como solução absorvedora, para a combustão seguida de refluxo. O procedimento proposto é rápido, seguro, até oito amostras podem ser decompostas ao mesmo tempo, dispensa a utilização de ácidos concentrados, apresenta mínimo consumo de reagentes e a decomposição ocorre em sistema fechado, evitando perdas e contaminação.

ABSTRACT

In this work was proposed a microwave induced combustion procedure in closed vessels for decomposition of heavy crude oil, vacuum residue and coke for further sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). For procedure, a small disc of filter paper (12 mg) is placed together with the sample pellet on a quartz holder and the sample holder is placed inside of a commercial quartz vessel commonly used for conventional microwave assisted wet digestion. After ammonium nitrate solution (50 μL of 6 mol L^{-1}) is added to the paper as aid for ignition. The vessel is charged with oxygen (20 bar) and sample combustion is started by microwave radiation about 10 s after the microwave radiation is applied.

The kind of absorbing solution was studied (H_2O , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and HNO_3) at different concentrations and the necessity of using additional reflux step after combustion for complete analyte recovery. Quantitative recoveries were obtained by using 0.05 mol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ or 5% (v/v) H_2O_2 solutions for combustion with 5 min of reflux. The results obtained by MIC were close to those obtained by microwave assisted wet digestion. The concentration of sulfur in samples decomposed by MIC was also determined by ion chromatography (IC) and the obtained results were similar to those obtained by ICP OES showing that MIC is suitable for subsequent sulfur determination by both techniques. The MIC procedure allows the decomposition of sample mass up to 500 mg with residual carbon content (RCC) of digests lower than 1%. The agreements for decomposition of certified reference material by MIC were $99.1 \pm 1.1\%$ and $100.1 \pm 1.2\%$, respectively, with the use of 5% (v/v) H_2O_2 solution and 0.05 mol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution, for combustion with application of reflux step. The proposed MIC procedure allows the decomposition in less time that conventional wet digestion without using concentrated acids. The procedure shows operational safety and eight samples can be simultaneously decomposed. Moreover, the decomposition in closed system minimizes losses and contamination.

1. INTRODUÇÃO

Com o declínio e esgotamento das reservas de petróleo leve, a necessidade de utilização dos petróleos pesados para o fornecimento de derivados de alto valor, aumentou nos últimos anos. Enquanto os petróleos leves possuem maiores concentrações de hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição, nos petróleos pesados predominam moléculas de estrutura química complexa, alto peso molecular e ponto de ebulição elevado.^{91(a)} Do ponto de vista do processamento de petróleos pesados, é necessário que adaptações sejam feitas, uma vez que estes não se comportam da mesma maneira que os petróleos leves nos diferentes processos de refino.³⁰

Apesar de ser constituído principalmente por hidrocarbonetos, são encontrados no petróleo diversos compostos contendo heteroátomos, tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio, sendo que destes, predominam os que contêm enxofre. De maneira geral esses compostos estão presentes em todas as frações, mas concentram-se nas mais pesadas e nos resíduos não destiláveis.^{90(e)}

O refino do petróleo pesado gera elevada quantidade de frações pesadas, tais como o resíduo da destilação a vácuo, que apresenta dificuldades de processamento, uma vez que contém grande quantidade de compostos de elevado peso molecular e estrutura química complexa. Dentre estas estruturas destacam-se compostos heterocíclicos aromáticos contendo enxofre, de alto ponto de ebulição e de difícil remoção pelos processos de tratamento convencionais.³⁰

Os produtos da queima dos combustíveis são os principais responsáveis pela liberação de compostos de enxofre (SO_x), os quais são poluentes e responsáveis por alterações físico-químicas na atmosfera.^{56,81,90(a)} Além das

^{91(a)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 2.

³⁰ BHATIA, S.; SHARMA, D. K.; *Pet. Sci. Technol.* 24 (2006) 1125-1159.

^{90(e)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 40.

⁵⁶ KELLY, W. R.; PAULSEN, P. J.; MURPHY, K. E.; VOCKE Jr., R. D.; CHEN, L. T.; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

⁸¹ OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.

recentes regulamentações da legislação, que limitam a quantidade de enxofre que nos combustíveis, a qualidade e o preço do petróleo estão diretamente relacionados à quantidade de enxofre presente. Ademais, a presença de compostos de enxofre causa, dentre outros prejuízos, a corrosão de equipamentos e tubulações nas refinarias,⁵⁵ contribuindo diretamente para a complexidade dos processos de refino.^{56,79} Dessa forma, uma das mais importantes e indesejadas propriedades dos combustíveis fósseis, que deve ser monitorada, é o seu teor de enxofre.

Uma vez que o conhecimento da composição e das propriedades da carga permite ao refinador otimizar o processo de conversão do petróleo para a obtenção de produtos de elevado valor comercial, como gasolina, diesel, solventes, lubrificantes, matéria-prima para a indústria petroquímica, dentre outros, a análise de seus constituintes ganha destaque fundamental. Do ponto de vista ambiental, o conhecimento da composição do petróleo permite avaliar os impactos ambientais que virão a ser causados pelo processamento deste petróleo nas refinarias, bem como a posterior utilização de seus derivados, afetando diretamente o processo de produção e o mercado dos produtos acabados.^{90(b)} Com isso, a determinação de enxofre no petróleo e em seus derivados representa não só um interesse na área da química analítica mas, sobretudo, é de grande importância industrial e comercial.^{26,50,56,79,81}

Tendo em vista a mudança na composição do petróleo que vem sendo explorado nos últimos anos e a aceitação de petróleos pesados para o processamento nas refinarias, as metodologias analíticas tradicionalmente empregadas para a quantificação de elementos ou compostos em petróleos leves precisam ser reestruturadas, adequadas, ou até mesmo substituídas para a produção de dados exatos, precisos e representativos.^{50,56,79,81,90(b)}

Nesse sentido, nos últimos anos, houve um desenvolvimento significativo por parte das técnicas instrumentais para a análise do petróleo e de suas frações,

^{90(a)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 1-7.

⁵⁵ JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C.; *Corros. Prevent. Contr.* 42 (1995) 123-131.

⁵⁶ KELLY *et. al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

⁷⁹ NADKARNI, R. A. K.; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

^{90(b)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 16-17.

²⁶ BARMAN *et. al.*; *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.

⁵⁰ HEILLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

⁸¹ OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.

permitindo a análise quantitativa de elementos e, também, de compostos orgânicos. Métodos potenciométricos, titulométricos, condutométricos, coulométricos e gravimétricos continuam sendo usados, mas, em particular, os métodos espectrométricos ganharam espaço. A espectroscopia no infravermelho é extensivamente usada para a identificação de compostos e, a espectrometria de massa evoluiu, auxiliando na análise qualitativa e quantitativa. Por sua vez, a espectrometria de emissão é sensível a baixas concentrações (abaixo de partes por milhão), o que permite a identificação de elementos traço em petróleo e em seus derivados.^{90(b)}

Dentre as metodologias encontradas na literatura, bem como nas metodologias oficiais, constata-se que os métodos para determinação de enxofre no petróleo e em seus derivados variam desde técnicas clássicas, baseadas na combustão da amostra seguida de determinação por métodos gravimétricos ou titulométricos, até técnicas modernas como fluorescência de raios-X (XRF) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).^{26,50,56,79,81} Entretanto, os métodos oficiais apresentam restrições quanto a sua aplicabilidade para petróleos pesados. Os métodos baseados em XRF estão sujeitos a interferências causadas por variações na composição do petróleo, exigindo amostras de referência para a calibração que nem sempre estão disponíveis para todos os tipos de amostras, como é o caso de petróleos pesados.^{56,77} Como a grande maioria das técnicas instrumentais de análise utilizadas, tais como ICP OES e a cromatografia de íons (IC), requerem uma etapa prévia de decomposição e/ou dissolução do analito de interesse, é necessário o desenvolvimento de procedimentos de decomposição adequados à evolução dos métodos instrumentais de análise.

Recentemente, uma nova técnica de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC) em sistema fechado foi aplicada para a decomposição de amostras biológicas, produtos farmacêuticos, elastômeros, entre outras. Resultados satisfatórios foram obtidos com a aplicação desta

^{90(b)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 16-17.

²⁶ BARMAN *et. al.*; *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.

⁵⁰ HEILLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

⁵⁶ KELLY *et. al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

⁷⁹ NADKARNI, R. A. K.; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

⁸¹ OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.

⁷⁷ MURILLO, M.; CARRIÓN, N.; CHIRINOS, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 493-495.

técnica, sendo que, a solução final obtida foi utilizada para a determinação de metais por espectrometria de absorção atômica com chama e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.^{24,42,75,76}

Desta forma, neste trabalho foi investigada a aplicação da combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de petróleo pesado, resíduo da destilação a vácuo do petróleo e coque de petróleo, para a posterior determinação de enxofre por ICP OES. A determinação de não-metals a partir da utilização da técnica proposta é aplicação inovadora, sendo necessária a otimização da solução adequada para a absorção do analito, a qual possibilita, inclusive, a determinação do elemento por outras técnicas, em especial a cromatografia de íons. Cabe ressaltar, que a metodologia proposta está, também, de acordo com as atuais tendências para decomposição de amostras, tais como rapidez, menor quantidade de reagentes usados, segurança, melhor eficiência de decomposição e adequabilidade à técnica de determinação.²¹

²⁴ BARIN, J. S., Dissertação de mestrado, PPGCTF, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.

⁴² FLORES *et. al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529

⁷⁵ MESKO *et. al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

⁷⁶ MORAES *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

²¹ ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.; *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo é dedicado à descrição dos principais aspectos relacionados ao petróleo e derivados, em especial aqueles relacionados à presença de enxofre e seus compostos. Em um segundo momento, serão mais extensamente discutidos os aspectos relacionados, principalmente, ao preparo de amostras utilizando a decomposição em sistemas fechados e, de maneira mais específica, os procedimentos envolvendo a combustão, com ênfase para a combustão iniciada por microondas. Finalmente, serão abordadas as principais técnicas analíticas utilizadas para a determinação de enxofre tanto no petróleo bruto como em suas frações e derivados.

2.1. O PETRÓLEO

2.1.1. Generalidades

De maneira geral, o termo petróleo ou óleo cru, do inglês, *crude oil*, é definido como a mistura de hidrocarbonetos acumulada naturalmente em reservas subterrâneas, geralmente, encontrada na forma líquida, a qual também inclui compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais dentre outros elementos.^{12,90(a)} Essa mistura de compostos, com diferentes temperaturas de ebulição, pode ser separada por destilação, em diversas frações. Cada uma das frações, após ser submetida aos diferentes tratamentos físico-químicos dos processos de refino, resulta em produtos com elevado valor agregado, dentre os principais, líquidos combustíveis, solventes e lubrificantes.^{90(a)}

¹² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, 1996.

^{90(a)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 1-7.

O termo petróleo leve, ou petróleo convencional, normalmente designa aquele que contém alta proporção de constituintes de baixo ponto de ebulição, enquanto que o petróleo pesado apresenta uma composição mais complexa, uma vez que é constituído de maiores proporções de compostos de ponto de ebulição elevado, maior quantidade de estruturas aromáticas e de compostos contendo heteroátomos. O petróleo pesado é mais viscoso e tem uma menor mobilidade dentro dos reservatórios, o que acarreta em dificuldades de seu transporte e processamento, exigindo o aperfeiçoamento e adequação dos processos de exploração e tratamento.^{91(a)}

O petróleo contém uma grande diversidade de compostos que varia em peso molecular desde 16 g mol^{-1} (no caso do metano) até 2000 g mol^{-1} . Essa faixa de pesos moleculares resulta em compostos com pontos de ebulição que variam desde, aproximadamente, $-160 \text{ }^\circ\text{C}$ ($-288 \text{ }^\circ\text{F}$) até temperaturas bastante elevadas, da ordem de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2000 \text{ }^\circ\text{F}$) à pressão ambiente.^{91(e)}

2.1.2. Processamento do petróleo

Resumidamente, uma refinaria emprega diferentes combinações de processos químicos e físicos, em unidades de processo integradas, com o objetivo de produzir uma variedade de produtos, a partir do petróleo bruto. Cada refinaria emprega um esquema de processo de refino adequado a seus objetivos, o qual depende dos equipamentos disponíveis, das características do petróleo que irá ser processado, dos custos de operação e da demanda dos produtos. Dessa forma, vários processos e tecnologias de refino são conhecidos. Basicamente, os processos de refino podem ser resumidamente agrupados em três diferentes finalidades: a separação, na qual ocorre a divisão do petróleo em diferentes frações; a conversão para a produção dos derivados, usualmente por alteração do esqueleto carbônico ou da função química dos compostos e, por fim; o acabamento, que envolve as etapas de purificação, para a remoção ou transformação dos contaminantes.^{91(e)}

^{91(a)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 2.

^{91(e)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 51-58.

Com relação aos processos de separação, a destilação é a principal unidade de processamento da refinaria, que fornece as frações básicas do refino. Através da destilação, o petróleo bruto é separado em diferentes frações, de acordo com seus pontos de ebulição, para após submeter cada fração destilada a uma unidade de processamento determinada, a fim de obter as especificações finais para cada um dos diferentes produtos.^{45(c)} A Tabela 1, mostra os principais produtos obtidos do processamento do petróleo e as faixas de destilação das respectivas frações que os compõem.

Tabela 1. Principais produtos obtidos do processamento do petróleo e faixas de destilação das respectivas frações.^{91(b)}

Produto ^a	Faixa de composição ^b	Faixa de destilação ^c (°C)
Gás natural	C ₁ a C ₄	-161 a -1
Gás liquefeito de petróleo	C ₃ a C ₄	-42 a -1
Gasolina	C ₄ a C ₁₂	-1 a 216
Nafta	C ₅ a C ₁₇	36 a 302
Querosene e diesel	C ₈ a C ₁₈	126 a 258
Combustível de aviação	C ₈ a C ₁₆	126 a 287
Óleo combustível	C ₁₂ a > C ₂₀	216 a 421
Cera	C ₁₇ a > C ₂₀	302 a > 343
Óleo lubrificante	> C ₂₀	> 343
Asfalto	> C ₂₀	> 343
Coque	> C ₅₀	> 1000

^a dados geralmente encontrados para a maioria dos produtos acabados de acordo com os principais processos de refino, os quais podem variar entre diferentes refinarias, em função das necessidades de mercado;

^b expressa em número de átomos de carbono;

^c sob pressão atmosférica.

^{45(c)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 37-57.

^{91(b)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 34.

Após um tratamento prévio na unidade de dessalgação, para a remoção da água e dos sais misturados ao petróleo, este é conduzido ao processo de destilação, dividido em duas etapas. Na primeira delas o petróleo é submetido ao fracionamento em uma planta de destilação operando à pressão atmosférica, de onde são separados, essencialmente, o gás combustível, o gás liquefeito de petróleo, a nafta, o querosene, diversos cortes que compõem o diesel e porções que destilam a temperaturas em torno de 343 a 399 °C (650 a 750 °F), sob pressão atmosférica.^{45(c)}

Em seguida, o resíduo desta operação, denominado resíduo atmosférico (RAT) contendo compostos de ponto de ebulição elevado, alimenta uma segunda operação de destilação, conduzida sob alto vácuo. A destilação a vácuo é empregada porque as altas temperaturas, necessárias para vaporizar os compostos de alto ponto de ebulição na destilação a pressão atmosférica, causam o craqueamento térmico das moléculas, além de danos aos equipamentos. A redução de pressão aplicada no processo é da faixa de, geralmente, 25 a 40 mmHg, com temperaturas de aproximadamente 388 a 454 °C (730 a 850 °F). Com a redução da pressão, há a diminuição do ponto de ebulição dos compostos, permitindo a separação da maioria dos compostos pesados, restando um resíduo não destilável, conhecido como resíduo de vácuo (RV).^{45(c)}

O RV é, basicamente, constituído por compostos de ponto de ebulição, geralmente, na faixa de 550 a 675°C, os quais representam, algumas vezes, mais de 50% (m/m) da carga original.⁵⁸ Esta fração pesada apresenta baixa razão H/C e alta viscosidade, além de conter quantidades significantes de asfaltenos, enxofre, nitrogênio, e compostos metálicos que desativam os catalisadores dos processos do refino devido à formação de coque.⁹⁸ No entanto, uma vez que as fontes de petróleo leve estão diminuindo, o processamento de petróleos pesados que gera alto teor de resíduos deve ser melhorado, exigindo maior adequação das tecnologias até então conhecidas e empregadas.^{1,70}

^{45(c)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 37-57.

⁵⁸ KHAN *et. al.*; *Fuel Sci. Techn.* 12 (1994) 1413-1424.

⁹⁸ ZHAO *et. al.*; *Energy Fuels* 20 (2006) 2067-2071.

¹ AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K.; *Energy Fuels* 21 (2007) 891-897.

⁷⁰ MATSUMARA *et. al.*; *Fuel* 84 (2005) 411-416.

Após o fracionamento do petróleo, são aplicados, principalmente, os seguintes processos de tratamento:

- ✓ *craqueamento*: de onde pode ser destacado o craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), o qual produz frações mais leves, que alimentam a produção de gás combustível, gasolina, combustível de aviação e óleo diesel. Dentre os catalisadores comerciais mais utilizados podem ser citados os alumino-silicatos naturais, as combinações amorfas sintéticas de sílica e alumina, os catalisadores cristalinos sintéticos de sílica-alumina conhecidos como zeólitas e peneiras moleculares. Outro processo de craqueamento importante, porém baseado na decomposição térmica controlada, é aplicado para a redução da viscosidade (do inglês, *visbreaking*).^{45(e)}
- ✓ *reforma e isomerização*: através deste processo, as estruturas moleculares dos hidrocarbonetos são rearranjadas, de modo que hidrocarbonetos saturados são convertidos cataliticamente em aromáticos, produzindo frações de elevado índice de octanos. Através das reações de isomerização de parafinas e ciclopentanos, por exemplo, compostos aromáticos como benzeno podem ser consequentemente formados, o que acarreta no aumento do ponto de ebulição do produto acabado.^{45(g)}
- ✓ *alquilação e polimerização*: representa a reação de olefinas de baixo peso molecular com isoparafina, para formar parafinas de mais alto peso molecular. Por meio de reações de polimerização, propenos e butenos podem formar produtos polimerizados de alto índice de octanos.^{45(h)}
- ✓ *hidroprocessamento*: são os processos de acabamento fundamentais, que corrigem, principalmente, a presença de contaminantes, como os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metálicos e aromáticos. Com isso, são conferidas as especificações, relacionadas à acidez, ao

^{45(e)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 93-109.

^{45(g)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 189-194.

^{45(h)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 215-231.

teor de enxofre e nitrogênio associados à emissão de particulados e à estabilidade química e/ou térmica. O processo de hidrotratamento é baseado na adição de hidrogênio às frações do petróleo, sob temperatura e pressão elevadas (em torno de 270 e 340 °C e 100 a 3000 psi), na presença de catalisadores. No processo, ligações carbono-carbono são quebradas e heteroátomos também são removidos na forma de H₂S, NH₃ e H₂O. Os catalisadores mais utilizados incluem óxidos de cobalto e molibdênio em alumina, óxido de níquel, sulfetos de níquel e tungstênio e óxido de vanádio. O processo é conhecido como hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação e hidrocrackeamento conforme ocorram, respectivamente, reações para a remoção de enxofre, nitrogênio ou o craqueamento das moléculas.^{45(f)}

- ✓ *coqueamento retardado*: representa um processo de craqueamento térmico de porções não destiláveis, p. ex. resíduo de vácuo, que resulta na formação de coque e hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição, adequados para o tratamento em outras unidades da refinaria.^{45(d)}

2.1.3. O coque

Por definição, o coque de petróleo é um resíduo sólido carbonáceo originado do processamento térmico de frações pesadas do petróleo, que tem como principal característica o elevado teor de carbono.^{12,91(f)} Dependendo do processo usado, das condições de operação (principalmente da temperatura), e das propriedades da matéria-prima, podem ser obtidos diferentes tipos de coque. Todos são produzidos a partir do coque “verde” (do inglês, *green coke*), que é utilizado como combustível e contém hidrocarbonetos de peso molecular elevado, resultante do acúmulo de produtos de reações de carbonização incompletas. O coque utilizado para a produção de ânodos de células eletrolíticas na indústria do

^{45(f)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 175-181.

^{45(d)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 67-81.

¹² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, 1996.

^{91(f)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 351-353.

alumínio e de eletrodos utilizados na indústria do aço, precisa ser calcinado a temperaturas elevadas, em torno de 1000 a 1400 °C para a carbonização completa e para a redução de voláteis em níveis inferiores a 0,5%.^{45(d)} Nas refinarias, o coque depositado sobre os catalisadores durante os processos de refino não é recuperado e é utilizado como combustível. Dentre outras formas de obtenção, o coque pode ser produzido através de reações de craqueamento e polimerização, no processo de coqueamento aplicado ao resíduo de vácuo, em temperaturas de aproximadamente 480 a 500 °C, como anteriormente citado.^{91(f)}

As especificações gerais do coque compreendem proporções em torno de 85 a 95% de C, 0,5 a 1% de cinzas, cerca de 3% de S, 2 a 4% de água e 7 a 10% de matéria volátil. Após a calcinação, os teores de carbono, cinzas e matéria volátil são alterados para mais de 95%, 1 a 2% e 2 a 3%, respectivamente, além de mínima quantidade de água. Cabe salientar que o teor de enxofre do coque de petróleo varia de acordo com o tipo de petróleo empregado e que, dentre as formas químicas presentes, a maioria são compostos orgânicos de enxofre ligados à matriz carbonácea.⁴ Em geral, a concentração de enxofre varia de 0,3 a 8%, sendo que este teor não é alterado durante a etapa de calcinação.^{45(d),91(f)}

Dentre os principais usos do coque de petróleo destacam-se a indústria do aço e do alumínio, que requerem carbono de alta pureza e baixo teor de enxofre. Ainda, este pode ser usado diretamente como fonte de carbono para a manufatura de fósforo elementar, na produção de abrasivos à base de carbetos de silício, na síntese do carbetos de cálcio (utilizado na fabricação de acetileno), na manufatura de grafite, dentre outros.^{45(d),91(f)} Sobretudo, a importância da determinação do teor de enxofre presente no coque está diretamente relacionada à avaliação de sua aplicabilidade para vários processos industriais, principalmente no que se refere a sua aplicação na indústria do alumínio e ao risco de impacto ambiental devido a seu processamento.⁴

^{45(d)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 67-81.

^{91(f)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 351-353.

⁴ AL-HAJ-IBRAHIM, H.; MORSI, B. I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1835-1840.

2.1.4. Propriedades físicas e composição química do petróleo

A adequabilidade do petróleo para a etapa de refino, exige uma avaliação intensa de propriedades físicas e químicas de cada nova porção extraída. Sobretudo, é necessário o conhecimento das propriedades físicas e químicas do petróleo e de seus produtos para a compreensão dos tratamentos a serem aplicados no processo do refino, além de estabelecer diretamente os custos destas operações e a viabilização dos produtos que podem ser obtidos, ditando o custo da matéria prima em questão.^{45(a)}

Para a caracterização do petróleo extraído das mais diferentes reservas distribuídas ao longo da superfície terrestre, propriedades físicas como a distribuição dos pontos de ebulição, a densidade ou °API e a viscosidade, além da composição química, têm sido utilizadas para complementar a descrição e a classificação do petróleo. Vários sistemas de classificação do petróleo são encontrados na literatura, baseando-se em uma propriedade específica ou em combinação de mais de uma propriedade, como por exemplo: classificação de acordo com a densidade e o °API e de acordo com a composição química, além de outros sistemas convencionais. De acordo com a natureza dos hidrocarbonetos presentes, o petróleo pode ser classificado dentre três tipos principais: parafínicos, em que predominam os hidrocarbonetos saturados; naftênicos, que possuem hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis; e aromáticos, contendo núcleos aromáticos como benzeno e naftaleno.^{90(g)}

Dentre as características físicas, a densidade⁹ (ou gravidade específica), que significa a massa de líquido por unidade de volume a 15 °C e 101,325 kPa (com unidade de medida em kg cm^{-3}) tem sido, desde o advento do processamento de petróleo, um dos principais parâmetros de especificação deste e de seus produtos. O uso dos valores de densidade tem sido relacionado de acordo com o esquema baseado no grau API (*American Petroleum Institute gravity*), que é uma função da densidade relativa, a 15,56 °C (60 °F) de acordo com a seguinte equação:⁹

^{45(a)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 22.

^{90(g)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 61-82.

⁹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1298-99, 1999.

$$\%API = \frac{(141,5)}{d_{15,56\text{ }^{\circ}\text{C}}} - 131,5 \quad (1)$$

onde, $d_{15,56\text{ }^{\circ}\text{C}}$ é a densidade a $15,56\text{ }^{\circ}\text{C}$.^{91(c)} O %API dos diferentes petróleos varia de menos de 10 %API até mais de 50 %API.^{45(b)} Com base no %API, petróleos pesados são considerados aqueles que têm menos de 20 %API, normalmente na faixa de 10 a 15 %API.^{90(h)} A viscosidade, por sua vez é a propriedade que indica a resistência do petróleo em fluir.¹⁵

No que diz respeito à composição química, esta varia de acordo com a fonte e as características geológicas do local de origem do petróleo. De fato, as características físicas e químicas podem variar não somente de acordo com a localização e a idade da reserva, mas, também, com a profundidade de extração. A proporção de hidrocarbonetos pode ser tão alta quanto 97% (m/m) para petróleos leves, mas, no caso do petróleo pesado, esta pode representar somente 50% (m/m), de maneira que a proporção de compostos contendo outros elementos, dentre eles o enxofre, podem ser maiores neste tipo de petróleo.^{90(c)}

A análise dos constituintes básicos do petróleo bruto (C, H, S, N, O e metais) constitui a primeira etapa para a avaliação da qualidade de uma determinada matéria-prima. Dos dados disponíveis até o presente, as proporções destes constituintes variam, em geral, de acordo com os limites mostrados na Tabela 2.^{90(d)}

^{91(c)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 38.

^{45(b)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 23.

^{90(h)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 73.

¹⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 445-97, 1997.

^{90(c)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 25.

^{90(d)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 27.

Tabela 2. Proporção dos principais constituintes presentes no petróleo.^{90(d)}

Constituinte	Proporção (%) *
Carbono	83 a 87
Enxofre	0,05 a 6
Hidrogênio	10 a 14
Nitrogênio	0,1 a 2
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Ni e V)	< 1000 ppm

os valores apresentados podem variar dependendo da origem do petróleo.

Tendo em vista o esgotamento das fontes de petróleo leve, há a crescente necessidade de processamento de petróleos pesados e extrapesados, resíduo e betumen, para a obtenção de combustíveis líquidos. Com isso, torna-se fundamental o conhecimento dos constituintes dessas matérias-primas de elevado ponto de ebulição, para a adequação dos processos físicos e químicos aos quais estas porções serão submetidas, uma vez que estas não se comportam da mesma maneira que os petróleos leves nos processos convencionais de refino.^{30,90(c)}

O conhecimento da composição química de uma determinada fração que virá a ser processada permite uma melhor compreensão dos aspectos químicos relacionados ao processamento da mesma. A determinação da concentração de enxofre no petróleo representa um novo desafio analítico para a obtenção de dados precisos e exatos em vista deste elemento representar o heteroátomo presente em maior proporção na quase totalidade dos petróleos, além dos demais aspectos que serão descritos no próximo tópico.^{30,50,56,79} De forma específica, devido a situação atual das reservas, que obriga o processamento de petróleo

^{90(d)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 27.

³⁰ BHATIA, S.; SHARMA, D. K.; *Pet. Sci. Technol.* 24 (2006) 1125-1159.

^{90(c)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 25.

⁵⁰ HEILLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

⁵⁶ KELLY *et. al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

⁷⁹ NADKARNI, R. A. K.; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

pesado e resíduos, a determinação de enxofre representa uma dificuldade agravante devido, principalmente, à diferença de composição de cada petróleo extraído, o que implica no desenvolvimento de novas metodologias analíticas adequadas para tal determinação.^{90(d)}

2.2. O TEOR DE ENXOFRE NO PETRÓLEO

Segundo Gary (2002),^{45(b)} o teor de enxofre, juntamente com o %API, são duas das propriedades que tem maior influência sobre o valor do petróleo. Petróleos com mais de 0,5% de enxofre, geralmente requerem maior processamento que aqueles com menor teor. Embora o termo “ácido” ou “azedo” (do inglês, *sour*) inicialmente tenha sido usado para referir-se aos petróleos que tinham elevada quantidade de H₂S, independente do teor de enxofre total, o termo é atualmente empregado para designar qualquer petróleo que tenha um teor de enxofre alto o suficiente que necessite um processamento especial.

Compostos de enxofre estão entre os mais importantes contaminantes, sendo que este é o terceiro elemento de maior abundância encontrado no óleo bruto.^{50,56,79,81,90(f)} Embora estes compostos estejam presentes em uma variedade de estruturas, as condições durante a formação e maturação de um reservatório podem provocar a existência preferencial de algumas formas. Dentre as principais formas de ocorrência, mostradas na Tabela 3, destacam-se as mercaptanas, os sulfetos e polissulfetos, os compostos de enxofre contendo anéis, tais como tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos, seus derivados alquilados, além de estruturas contendo também nitrogênio e oxigênio, H₂S e enxofre elementar, cuja ocorrência é rara.^{90(f)}

Em termos gerais, compostos de enxofre estão presentes em todos os petróleos e, na maioria das vezes, é válida a tendência que, quanto maior a

^{90(d)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 27.

^{45(b)} GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 23.

⁵⁰ HEILLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

⁵⁶ KELLY *et. al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

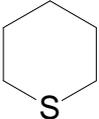
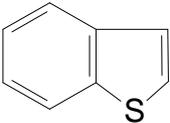
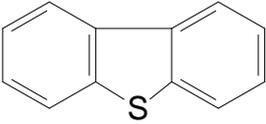
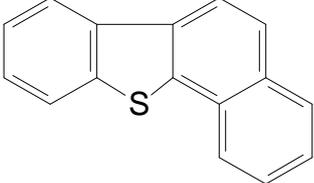
⁷⁹ NADKARNI, R. A. K.; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

⁸¹ OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.

^{90(f)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 41-45.

densidade do petróleo (e conseqüentemente menor °API), maior o seu teor de enxofre.^{90(f)}

Tabela 3. Estruturas químicas dos principais compostos contendo enxofre encontrados no petróleo.^{90(f)}

RSH	Tióis (mercaptanas)
RSR'	Sulfetos
	Sulfetos cíclicos
RSSR'	Disulfetos
	Tiofeno
	Benzotiofeno
	Dibenzotiofeno
	Naftobenzotiofeno

No petróleo, a presença de compostos de enxofre contribui para a corrosão dos equipamentos nos processos de refino e provoca o envenenamento de catalisadores metálicos na indústria petroquímica.⁵⁵ Em produtos acabados,

^{90(f)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 41-45.

⁵⁵ JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C.; *Corros. Prevent. Contr.* 42 (1995) 123-131.

além do impacto sobre a poluição ambiental, a presença de compostos de enxofre é prejudicial, contribuindo para a corrosividade dos mesmos. A conversão do enxofre a SO_2 e SO_3 durante a combustão e a posterior reação com água, leva à formação de ácido sulfúrico, que é responsável pela corrosão em equipamentos e pela incidência de chuva ácida.^{79,90(f)}

Na gasolina, por exemplo, compostos de enxofre promovem a corrosão de partes do motor e pistões, acúmulo de depósitos, além de retardar o desempenho de conversores catalíticos. Enxofre livre apresenta corrosividade similar a sulfetos, dissulfetos e tiofenos. Ainda, mercaptanas²⁰ causam a corrosão do cobre na presença de ar. No caso do diesel, a presença de compostos de enxofre, além de aumentar o desgaste do motor, contribui para a formação de depósitos na câmara de combustão e sobre os pistões, que podem causar diversas avarias nos veículos e emissão de particulados. Para os combustíveis de uso industrial, tais como os óleos lubrificantes, um alto conteúdo de compostos de enxofre pode reduzir a resistência à oxidação, aumentar a deposição de sólidos e, do ponto de vista ambiental, agrava a emissão de particulados.^{79,90(f)}

A distribuição dos compostos de enxofre nas várias frações do petróleo varia de acordo com a origem do petróleo, sendo que, de maneira geral, a proporção de enxofre presente em uma dada fração aumenta com o seu ponto de ebulição. No entanto, frações destiladas de ponto de ebulição médio podem, eventualmente, conter mais compostos de enxofre que frações de ponto de ebulição mais alto devido à decomposição de moléculas de alto peso molecular durante a destilação.^{90(f),91(d)} Durante o processamento dos petróleos, moléculas de H_2S presentes, tendem a se concentrar nas frações mais leves, devido ao seu baixo peso molecular.^{90(f)}

Frações com pontos de ebulição mais altos contêm, relativamente, mais compostos de enxofre e, além disso, estes compostos possuem peso molecular mais elevado. Enquanto que nas frações de baixo ponto de ebulição predominam, principalmente, estruturas alifáticas, nas frações com ponto de ebulição mais elevado são encontrados, principalmente, compostos que contêm anéis tiofênicos e estruturas condensadas, mais difíceis de serem degradados. As frações mais

⁷⁹ NADKARNI, R. A. K.; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

^{90(f)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 41-45.

²⁰ ANTON, J. G.; MONZÓ, J.; GUIÑON, J. L.; *Corrosion* 51 (1995) 558-566.

^{91(d)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 43-45.

pesadas presentes na gasolina e no diesel apresentam, basicamente, benzotiofenos (BT) alquilados, dibenzotiofenos (DBT) e alquil-dibenzotiofenos.²²

Alguns dos compostos sulfurados sofrem reações térmicas em temperaturas relativamente baixas. No caso do enxofre elementar, em temperaturas próximas a 150 °C, em ambiente redutor ou na presença de hidrogênio, inicia-se a evolução de H₂S. Acima de 260 °C, alguns compostos orgânicos de enxofre de peso molecular intermediário também podem liberar H₂S. No entanto, compostos de enxofre organicamente ligados, de estruturas condensadas e elevado peso molecular, não reagem nem mesmo quando altas temperaturas são aplicadas nos processos de tratamento.^{55,90(f),91(d)} Geralmente, os compostos de enxofre mais voláteis, presentes nas frações de ponto de ebulição intermediário, podem ser removidos nos processos de tratamento, como a hidrodessulfurização, enquanto que os compostos de estrutura mais complexa, como benzotiofenos, tendem a se concentrar no resíduo de destilação. Diferenças de corrosividade, reatividade, estabilidade térmica e à oxidação, são atribuídas às diferentes estruturas em que os compostos de enxofre podem ocorrer. Quanto à reatividade, verifica-se que esta varia muito, dependendo da estrutura da molécula e do ambiente em torno de átomo de enxofre.^{90(f),91(d)}

Um alto conteúdo de compostos de enxofre em produtos de petróleo é considerado nocivo e a remoção destes ou sua conversão para estruturas menos danosas é um importante aspecto do processo de refino. Nesse sentido, a dessulfurização torna-se um processo importante no refino do petróleo. Avanços nas tecnologias de dessulfurização existentes tem se tornado importante área de pesquisa, devido às mudanças na legislação em muitos países que exigem a redução do teor de enxofre em derivados do petróleo.⁸⁵

Sob este aspecto, a emissão de compostos sulfurados precisa ser reduzida tendo em vista o crescente aumento no consumo de combustíveis nas últimas décadas. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US Environmental Protection Agency*, EPA), o conteúdo máximo de enxofre permitido para o diesel, em 2006, está limitado a 15 partes por milhão (ppm) em

²² BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

⁵⁵ JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C.; *Corros. Prevent. Contr.* 42 (1995) 123-131.

^{90(f)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001, 41-45.

^{91(d)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 43-45.

⁸⁵ SAMPANTHAR *et. al.*; *Appl. Catal. B* 63 (2006) 85-93.

peso, o que significa uma redução extrema em relação a 500 ppm, até então permitidos. No caso da gasolina, a EPA reduziu o conteúdo máximo de enxofre, que era de 300 ppm no ano 2000, para 30 ppm em 2004. Da mesma forma, no caso da União Européia, o limite permitido para gasolina e diesel, foi fixado em 50 ppm, a partir de 2005.^{22,89}

Para a remoção de enxofre, o processo catalítico convencional empregado nas refinarias é a hidrodessulfurização (HDS). Neste processo, a remoção de enxofre do petróleo bruto e suas frações é conduzida a alta temperatura sob pressão de hidrogênio e com o uso de catalisadores do tipo Co-Mo/Al₂O₃ e Ni-Mo/Al₂O₃, ocorrendo a conversão de compostos sulfurados a H₂S e hidrocarbonetos. A principal limitação do processo HDS é que o mesmo não é igualmente efetivo para todos os compostos organosulfurados, tendo em vista suas diferenças de reatividade e estabilidade química frente ao processo, em especial, para o caso dos compostos que apresentam anéis condensados e contendo substituintes alquílicos.²²

Tendo em vista a importância da determinação de enxofre, várias organizações como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), nos Estados Unidos e o *Institute of Petroleum* (IP), no Reino Unido, tem se dedicado a correlacionar e padronizar métodos de inspeção e avaliação de petróleo e produtos de petróleo. Dentre as metodologias mais amplamente empregadas destacam-se a fluorescência de raios-X (XRF) e a combustão seguida de detecção por infra-vermelho (IR) ou iodométrica do SO₂ liberado.^{56,79,81} Além das metodologias oficiais, diversos procedimentos estão disponíveis na literatura, tanto envolvendo a determinação direta, como utilizando procedimentos de preparação da amostra previamente a etapa de decomposição. A escolha de um determinado método depende, sobretudo, da matriz da amostra em questão, da concentração de enxofre na amostra da instrumentação disponível e da precisão desejada.

A determinação da concentração de enxofre no petróleo e seus derivados é uma etapa importante do processo produtivo pois, além das regulamentações, a

²² BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

⁸⁹ SONG, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

⁵⁶ KELLY *et. al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

⁷⁹ NADKARNI, R. A. K.; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

⁸¹ OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.

qualidade e conseqüentemente o preço do petróleo estão diretamente relacionados à quantidade de enxofre presente. Dessa forma, a determinação do enxofre no petróleo não é somente de interesse da química analítica, mas, sobretudo, de importância industrial e econômica.^{26,50,56}

Cabe ressaltar que a etapa de decomposição das amostras é crítica para assegurar a obtenção de resultados confiáveis. Sob este aspecto, a seguir serão abordados os principais procedimentos de decomposição de amostras, de acordo com a proposta deste trabalho.

2.3. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS

Os avanços da instrumentação tornaram possível a determinação de elementos em concentrações cada vez mais baixas e em matrizes complexas. Uma vez que a maioria das técnicas analíticas de determinação requer que o analito esteja em solução, a importância de um procedimento de decomposição adequado à técnica de determinação é fundamental. Procedimentos de análise direta, tais como a análise por ativação neutrônica e espectrometria de fluorescência de raios-X, minimizam erros sistemáticos devido à possibilidade de perdas e contaminações que podem estar associados ao procedimento de decomposição das amostras, porém, na maioria das vezes, requerem materiais de referência para a calibração.^{39,54(a),64,77} Estes materiais são, geralmente, caros e não estão disponíveis para a grande maioria dos laboratórios analíticos.^{5(c)}

De maneira geral, a primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado para posterior determinação dos elementos de interesse. A escolha do procedimento de decomposição depende da natureza da amostra, do elemento a ser determinado, da concentração desse elemento na amostra, do método que será utilizado para a determinação e da

²⁶ BARMAN *et. al.*; *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.

⁵⁰ HEILLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

⁵⁶ KELLY *et. al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

³⁹ EBDON *et. al.*; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 76-178.

^{54(a)} IYENGAR *et. al.*; *Element analysis of biological samples: principles and practice*, CRC, 1997, 104-105.

⁶⁴ KRATOCHVIL, B.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 1.

⁷⁷ MURILLO, M.; CARRIÓN, N.; CHIRINOS, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 493-495.

^{5(c)} ANDERSON, R.; *Sample pretreatment and separation*, John Wiley & Sons, 1987, 84.

precisão e exatidão desejadas. Ademais, um procedimento de decomposição de amostras ideal deve apresentar simplicidade e rapidez, proporcionar segurança ao operador, exigir mínima manipulação, empregar pequena quantidade de reagentes, permitir o processamento de um grande número de amostras, além de minimizar perdas do analito de interesse ou contaminação. Cabe salientar que, dentre as etapas analíticas, o preparo da amostra, geralmente, consome mais tempo, é a etapa de maior custo e é onde, normalmente, se cometem mais erros sendo, portanto, a mais crítica.^{5(a),21,66}

Os procedimentos de decomposição que serão abordados a seguir foram enumerados de acordo com a classificação proposta por Knapp.⁶³ Será dado maior destaque aos procedimentos de combustão em sistema fechado, em especial, o sistema de Schöniger (ou frasco de oxigênio) e a bomba calorimétrica, em vista da maior similaridade em relação à técnica de combustão iniciada por microondas proposta neste trabalho, conforme mostrado na Tabela 4.

^{5(a)} ANDERSON, R.; *Sample pretreatment and separation*, John Wiley & Sons, New York, 1987, 5-7.

²¹ ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.; *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.

⁶⁶ KRUG, F. J.; Introdução, in: KRUG, F. J.; Apostila "*Métodos de preparo de amostras*". VI Workshop sobre preparo de amostras, Santa Maria-RS, 1-3.

⁶³ KNAPP, G., *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 445-455.

Tabela 4. Classificação dos procedimentos de decomposição de amostras (adaptação de Knapp).⁶³

Procedimentos de decomposição de amostras	
Fusão	
Decomposição por via úmida	
Em sistemas abertos	Com aquecimento convencional Aquecimento com radiação microondas
Em sistemas fechados	Com aquecimento convencional Aquecimento com radiação microondas
Em sistemas em fluxo	Com aquecimento convencional Aquecimento com radiação microondas
Combustão	
Em sistemas abertos	Decomposição por via seca em mufla Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado Combustão de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio
Em sistemas fechados	Frasco de oxigênio (Schöniger) Bomba de combustão Combustão iniciada por microondas
Em sistema dinâmico	Trace-O-Mat

2.3.1. Fusão

Freqüentemente, materiais inorgânicos não são solúveis em ácidos minerais a quente, nem mesmo em condições drásticas de temperatura e pressão. Assim, procedimentos envolvendo a decomposição por fusão são uma alternativa viável para a abertura de amostras com matrizes complexas e de difícil solubilização tais como cimento, silicatos, aluminatos, óxidos, minérios, dentre

⁶³ KNAPP, G., *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 445-455.

outros.^{5(b),37,92(c)} Usualmente, estes procedimentos são conduzidos por calcinação da amostra, sob pressão atmosférica, em fornos do tipo mufla, em temperaturas normalmente em torno de 450 a 1200°C, na presença de fundentes.⁵² Dentre os fundentes mais utilizados pode-se destacar o carbonato de sódio, o peróxido de sódio, os hidróxidos de sódio e potássio e o tetraborato de sódio.^{92(c),37} Apesar de a técnica ser relativamente barata, tem-se como desvantagens a possibilidade de retenção de elementos na superfície dos cadinhos, a volatilização de determinadas espécies e a contaminação promovida pelo contato com o meio externo ou devido ao uso de grande quantidade de fundentes.^{52,92(c)} Tendo em vista a não aplicabilidade deste procedimento para amostras de petróleo e derivados, esta técnica não será extensamente descrita como as demais.

2.3.2. Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida é, normalmente, feita com ácidos concentrados e sob aquecimento. A quantidade de ácido usada dependerá da massa e do tipo de matriz da amostra, que está diretamente relacionada à concentração do analito e da técnica de determinação que será utilizada.^{71(a)} A maioria dos procedimentos envolve o uso de um ácido ou mistura de ácidos, sendo que são utilizados, principalmente, ácidos oxidantes, tais como ácido nítrico, que é o mais amplamente utilizado. Também, os ácidos clorídrico, perclórico, sulfúrico fluorídrico e fosfórico, bem como combinações entre ácidos e com peróxido de hidrogênio são utilizados em diversas aplicações.^{71(a)}

A decomposição por via úmida com aquecimento convencional em sistema aberto, utilizando blocos digestores e chapas de aquecimento, é um dos métodos clássicos de decomposição. Quando comparada aos procedimentos de decomposição por via seca, a decomposição por via úmida é considerada mais rápida, porém a temperatura que pode ser alcançada é limitada pelo ponto de ebulição do ácido. No caso do ácido nítrico, o aquecimento não deve exceder 122

^{5(b)} ANDERSON, R.; *Sample pretreatment and separation*, John Wiley & Sons, 1987, 60-65.

³⁷ COSTA, A. C. S.; KRUG, F. J.; in: KRUG, F.J., "Métodos de preparo de amostras", 2006, 141-144.

^{92(c)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 167-179.

⁵² HOENING, M.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 238-240.

^{71(a)} MATUSIEWICZ, H.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 193-196.

°C, o que é insuficiente para a decomposição de algumas amostras de matriz mais complexa, que exigem temperaturas elevadas para a decomposição, muitas vezes da ordem de 300 °C.^{61(a),71(b)} Comumente a decomposição é feita em frascos de vidro, sendo que um grande número de amostras pode ser processado simultaneamente.

Além dos modos de aquecimento convencionais, a radiação por microondas também pode ser empregada para a digestão por via úmida em sistema aberto, tornando o procedimento mais rápido.^{71(b),61(c)} Contudo, a decomposição por via úmida em sistemas abertos é suscetível a erros, tais como potenciais perdas por volatilização do analito e riscos de contaminação. Ainda, podem ser inseridas dificuldades na etapa de determinação em caso de digestão parcial, bem como em caso de concentração ácida e teor de carbono residual elevados, que podem causar interferências na análise quantitativa, dependendo da técnica utilizada.^{32,93} Ademais, em comparação com os procedimentos em sistema fechado, o uso do sistema aberto pode exigir longo tempo de decomposição.^{71(b)}

Atualmente, os procedimentos que utilizam frascos fechados têm sido preferencialmente utilizados. O uso de sistemas fechados oferece a vantagem de operação isolada da atmosfera do laboratório, o que minimiza as possibilidades de contaminação, além de evitar as perdas por volatilização. A decomposição da amostra é garantida pela ação dos ácidos, em temperaturas elevadas e pelo aumento da pressão, o que aumenta o ponto de ebulição dos ácidos inorgânicos e, conseqüentemente seu potencial oxidante, aumentando também a velocidade da reação. Comumente, menores quantidades de reagentes são necessárias e, além disso, a temperatura atingida na decomposição é maior em comparação aos sistemas abertos.^{54(a),71(c),92(a)}

Sistemas fechados de decomposição por via úmida com aquecimento convencional estão atualmente disponíveis, empregando, normalmente, frascos

^{61(a)} KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to microwave sample preparation*, ACS, 1988, 2.

^{71(b)} MATUSIEWICZ, H.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 196-202.

^{61(c)} KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to microwave sample preparation*, ACS, 1988, 25.

³² BOTTO, R. I.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 683-721.

⁹³ TODOLI, J. L.; MERMET, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.

^{54(a)} IYENGAR *et. al.*; *Element analysis of biological samples: principles and practice*, CRC, 1997, 104-105.

^{71(c)} MATUSIEWICZ, H.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 203-210.

^{92(a)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 115.

de decomposição de politetrafluoretileno (PTFE) ou seus derivados.^{92(a)} Entretanto, em temperaturas acima de aproximadamente 240 °C, danos aos frascos são observados, prejudicando a decomposição de amostras de matriz mais complexa. Sistemas comerciais para a decomposição em sistema fechado com aquecimento convencional estão disponíveis, dentre eles, a bomba Parr (*Parr Instrument Company*, EUA) e sistema Berghof (*Berghof Laborprodukte GmbH*, Alemanha).^{71(c)}

A introdução de um sistema para a decomposição em altas pressões e temperaturas (*high pressure asher*, HPA) reduziu ainda mais o tempo de decomposição e permitiu a decomposição de materiais extremamente resistentes, tais como fibras de carbono e óleos minerais.⁶² A decomposição a alta pressão é conduzida no interior de um frasco de quartzo em temperaturas da ordem de 320 °C e pressão de cerca de 130 bar. Durante o processo de decomposição o frasco é submetido à pressão externa de N₂, de modo que esta seja equivalente ou maior que a desenvolvida internamente no frasco, o que minimiza o risco de explosões.^{71(c)}

Ostermann *et al.*⁸¹ utilizaram o sistema de decomposição HPA para a determinação de enxofre em amostras de gás-óleo. A determinação de enxofre foi feita por espectrometria de massa com ionização térmica, com calibração por diluição isotópica (ID-TIMS). Para a decomposição, 0,2 g de amostra foram misturadas a 5 mL de HNO₃ concentrado e uma quantidade conhecida de ³⁴S foi adicionada. Após o pré-aquecimento do sistema a 60 °C, a temperatura foi elevada para 150 °C em 60 min e, quando esta temperatura foi atingida, o sistema foi aquecido a 310 °C por 30 min, permanecendo sob aquecimento por mais 150 min a 310 °C. Após a decomposição o sistema foi deixado em repouso até a temperatura inferior a 40 °C. Finalmente, o sistema foi aberto e o material decomposto foi convertido a As₂S₃, para análise por ID-TIMS.

Nos últimos anos, o aquecimento por radiação microondas em sistemas fechados vem sendo crescentemente utilizado para a decomposição de amostras.^{71(c)} A radiação eletromagnética na faixa das microondas compreende a faixa de frequência do espectro eletromagnético de cerca de 300 a 300000 MHz,

^{92(a)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 115.

^{71(c)} MATUSIEWICZ, H.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 203-210.

⁶² KNAPP, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219.

⁸¹ OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372

correspondente a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. Somente frequências definidas são disponíveis para aplicações industriais, científicas e médicas e para aplicações domésticas e de laboratório a frequência de 2450 MHz é a mais comumente utilizada. Nesta frequência, o comprimento de onda é de 12,2 cm e a profundidade de penetração da onda no meio reacional é de aproximadamente 25 mm.^{60,61(b)} O processo de decomposição utilizando aquecimento por radiação das microondas é acelerado em relação aos sistemas com aquecimento convencional, uma vez que aumenta a velocidade da reação.^{59,61(b),92(b)}

A diferença principal entre o aquecimento convencional e o aquecimento com radiação microondas está na forma de transferência de energia. No aquecimento condutivo, é necessário primeiro o aquecimento dos frascos, para que depois o calor seja transferido para a solução. Por sua vez, no caso do aquecimento por microondas toda a solução aquece simultaneamente devida, principalmente, à interação da radiação com os íons dissolvidos e com o solvente, provocando a migração iônica e a rotação de dipolos.^{60,61(b),80}

A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos, causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo magnético oscilante das microondas. Com o deslocamento dos íons, ocorre um fluxo de corrente que gera calor devido à resistência dos íons em fluir, provocando um aumento na temperatura do meio. Todos os íons na solução contribuem para o processo, mas a contribuição por uma dada espécie é determinada por sua concentração e sua mobilidade relativa, a qual depende do tamanho, da carga e da condutividade do íon, e também, da temperatura do meio em questão. Por outro lado, como as ondas eletromagnéticas geram campos elétricos positivos e negativos alternados, provoca-se uma desordem e agitação das moléculas dipolares, transformando a energia absorvida para o realinhamento das moléculas em calor. Quando o campo elétrico é removido, ocorre o retorno das moléculas à desordem e energia térmica é gerada.^{60,61(b),80}

Por sua vez, a rotação de dipolos refere-se ao efeito que o campo oscilante das microondas causa às moléculas da amostra, que possuem

⁶⁰ KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J.; *Microwave-enhanced chemistry, fundamentals*, ACS, 1997, 4-11.

^{61(b)} KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to microwave sample preparation.*, ACS, 1988, 7-17.

⁵⁹ KINGSTON *et. al.*; in: MONTASER, A.; *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley-VCH, 2006, 35-40.

^{92(b)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 159-163.

⁸⁰ NOGUEIRA *et. al.*; in: KRUG, F.J.; *"Métodos de preparo de amostras"*, 2006, 231-264.

momento dipolar induzido ou permanente. Na presença de um campo elétrico alternado, as moléculas dipolares tendem a se orientar de acordo com a polaridade do campo, causando o aquecimento da solução. Quando se utiliza a frequência de 2450 MHz, o alinhamento das moléculas seguido de seu retorno ao estado de desordem ocorre $4,9 \cdot 10^9$ vezes por segundo, resultando em rápido aquecimento.^{60,61(b),80}

Na decomposição em sistema fechado com aquecimento por radiação das microondas, a amostra é colocada em um recipiente que necessita ser transparente às microondas, quimicamente inerte, resistente ao ataque ácido e capaz de suportar altas temperaturas e pressões.^{92(b)} Nesse sentido, quartzo e materiais poliméricos vem sendo utilizados. Os parâmetros operacionais variam entre os diferentes fabricantes e também de acordo com o frasco utilizado.^{71(c)} Os equipamentos modernos proporcionam maior segurança, em vista de possuírem sensores capazes de controlar a temperatura e a pressão na mistura durante a decomposição, além do acompanhamento da potência real irradiada.^{61(b),80} Atualmente, a decomposição em sistema fechado assistida por microondas é, freqüentemente, empregada para a decomposição de uma grande variedade de amostras, incluindo amostras de interesse geológico, metalúrgico, da indústria de alimentos e polímeros, dentre outras aplicações.^{21,61(a),71(c)}

A decomposição de amostras de gasolina, diesel e gasóleo assistida por microondas em sistema fechado foi proposta por Heilmann *et al.*⁵⁰ para a determinação de enxofre utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) com calibração por diluição isotópica. O procedimento serviu como comparativo para a proposta da análise direta das amostras na forma de emulsões. A preparação das emulsões foi feita através da mistura de 0,2 a 0,5 g do combustível, tetrahidronaftaleno (quantidade equivalente à massa de amostra), 1 g de Triton X-100 e 20 a 30 g de água. Para o procedimento de decomposição das amostras, 5 mL de HNO₃ foram adicionados

⁶⁰ KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J.; *Microwave-enhanced chemistry, fundamentals*, ACS, 1997, 4-11.

^{61(b)} KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to microwave sample preparation.*, ACS, 1988, 7-17.

⁸⁰ NOGUEIRA *et al.*; in: KRUG, F. J.; "Métodos de preparo de amostras", 2006, 231-264.

^{92(b)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 159-163.

^{71(c)} MATUSIEWICZ, H.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 203-210.

²¹ ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.; *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.

^{61(a)} KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to microwave sample preparation.*, ACS, 1988, 2.

⁵⁰ HEILLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

a 0,2 g da amostra, após a adição de uma quantidade conhecida de ^{34}S . A decomposição foi feita em frascos de quartzo fechados, inseridos em frascos de PTFE comerciais, pois, segundo os autores, cerca de 20 a 25% da quantidade de enxofre é perdida por difusão dos compostos nas paredes do frasco se a decomposição é feita diretamente no material polimérico. O programa de decomposição foi constituído de quatro etapas: *i)* 5 min, a 700 W e temperatura máxima de 85 °C; *ii)* 10 min, a 600 W e temperatura máxima de 135 °C; *iii)* 7,5 min, a 1000 W e temperatura máxima de 215 °C e *iv)* 18 min, a 1000 W e temperatura máxima de 220 °C. Após a decomposição, as amostras foram avolumadas com água a 30 mL e a concentração de enxofre foi determinada por ICP-MS com calibração por diluição isotópica. Os resultados foram concordantes com valores de materiais de referência certificados (BCR 672 e BCR 107 *gas oil*) e o limite de detecção (LD) foi de 4 $\mu\text{g g}^{-1}$.

2.3.3. Decomposição por combustão

Por definição, a combustão é uma reação química que, normalmente, envolve dois componentes: um combustível e um oxidante. A combustão de uma substância é uma reação exotérmica complexa que resulta, principalmente, na liberação de CO₂ e H₂O. Em sistemas fechados, em geral, a pressão e a temperatura são dependentes da massa de amostra, da disponibilidade de oxigênio, das dimensões do frasco e da velocidade de reação.^{27(a),41} Um exemplo de um sistema simples de combustão é aquele que ocorre com materiais pré-misturados, na forma gasosa, em um sistema fechado, que ocorre com liberação lenta de calor, permitindo a dissipação de energia enquanto a reação procede. No entanto, o processo de combustão pode tornar-se explosivo quando a taxa de liberação de energia da reação excede a taxa de dissipação de energia do ambiente onde a reação se processa e, como consequência, a reação acelera indefinidamente até a explosão.^{27(a)}

Praticamente todos os fenômenos de combustão são acompanhados pela emissão de luz. Se uma chama estiver em equilíbrio termodinâmico completo, os gases aquecidos emitem uma radiação contínua de acordo com a sua temperatura. Adicionalmente, a emissão de luz pode ser observada devido às transições eletrônicas que ocorrem entre átomos, íons e radicais.^{27(b)}

Embora a oxidação de compostos orgânicos, normalmente, leve à formação de monóxido e dióxido de carbono, chamas ricas em combustíveis tendem a produzir carbono no estado sólido, comumente denominado de fuligem. Geralmente, a fuligem é um produto da combustão incompleta, e pode representar a formação de partículas sólidas, as quais podem se depositar em superfícies frias, devendo ser minimizadas ou até evitadas, desde que o mecanismo de formação da fuligem seja bem conhecido.^{27(c)}

A seguir, serão abordados os diferentes procedimentos para a decomposição de amostras orgânicas envolvendo técnicas de combustão. Estas técnicas são relativamente simples, envolvendo a reação do oxigênio com a matéria orgânica para a oxidação completa dos compostos da matriz. Após a

^{27(a)} BARNARD, J. A., BRADLEY, J. N.; *Flame and Combustion*, Chapman and Hall, 1985, 2-3.

⁴¹ FLORES *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

^{27(b)} BARNARD, J. A., BRADLEY, J. N.; *Flame and Combustion*, Chapman and Hall, 1985, 163.

^{27(c)} BARNARD, J. A., BRADLEY, J. N.; *Flame and Combustion*, Chapman and Hall, 1985, 172-176.

combustão, os analitos podem estar presentes como compostos não voláteis, gasosos ou volatilizados e os produtos da combustão podem ser dissolvidos em uma solução adequada à natureza dos analitos de interesse, onde posteriormente pode ser feita a determinação.⁴¹

Ao contrário dos sistemas de decomposição por via úmida, a decomposição por combustão envolve, essencialmente, a ação do oxigênio, o qual apresenta, em geral, um teor mínimo de contaminantes quando comparado aos ácidos inorgânicos utilizados nos procedimentos de decomposição por via úmida. Ademais, com o crescente interesse na determinação de não metais em matrizes complexas as técnicas de combustão ganham destaque, uma vez que técnicas convencionais, baseadas na decomposição ácida, não são totalmente adequadas para este propósito.^{41,44}

2.3.3.1. Decomposição por combustão em sistemas abertos

Procedimentos de decomposição por combustão em sistemas abertos têm sido amplamente utilizados para a decomposição de amostras contendo elevado teor de carbono. O procedimento de decomposição por via seca em sistema aberto consiste da decomposição da amostra em fornos tipo mufla, sob temperatura controlada. Neste caso, a amostra contida em cadinhos, p.ex. de platina, é aquecida até temperaturas em torno de até 500 a 550 °C. Embora este procedimento seja simples e barato e esteja ainda em uso, há sempre o risco de perda de elementos voláteis, especialmente no caso da determinação de não metais.^{5(e),41,54(b),92(d)}

Para minimizar as perdas associadas à decomposição por combustão em sistemas abertos, alguns sistemas alternativos são propostos, dentre eles a decomposição a baixa temperatura com oxigênio excitado (*low temperature ashing*, LTA). A decomposição de amostras orgânicas é efetuada em um sistema a baixa pressão (1 a 5 Torr) por aplicação de ondas eletromagnéticas de alta

⁴¹ FLORES *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁴⁴ FUNG, Y. S.; DAO, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.

^{5(e)} ANDERSON, R.; *Sample pretreatment and separation*, John Wiley & Sons, 1987, 94-96.

^{54(b)} IYENGAR *et. al.*; *Element analysis of biological samples: principles and practice*, CRC, 1997, 114-116.

^{92(d)} SULCEK, Z., POVONDRA, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 274.

freqüência. Nessas condições o oxigênio é convertido ao que se conhece por oxigênio excitado, que consiste de átomos, íons e moléculas de oxigênio, no estado fundamental e/ou excitado.^{5(e),54(e)} A amostra é submetida à ação das espécies oxidantes e é decomposta a temperaturas que geralmente não excedem 200 °C. Nesse sistema, as perdas são minimizadas em relação à decomposição por via seca, devido às menores temperaturas. No entanto, elementos como os halogênios, mercúrio e enxofre ainda são perdidos, o procedimento envolve elevado consumo de tempo e o sistema é relativamente caro.^{5(e),84,92(g)}

O sistema de decomposição de Wickbold⁹⁶ foi proposto inicialmente em 1952 e, em particular, é adequado para a decomposição de amostras combustíveis líquidas. Neste sistema, a amostra sofre combustão em uma chama luminosa composta de aproximadamente 50% (v/v) de oxigênio e hidrogênio, que atinge temperaturas da ordem de 2000 °C. O sistema de combustão de Wickbold pode ser dividido em três partes principais:⁶⁹

- ✓ *queimador*: pode conter uma unidade de pré-combustão opcional, especialmente para amostras sólidas, sendo que amostras líquidas e gasosas são introduzidas diretamente. Amostras sólidas são primeiramente pirolisadas em uma unidade de pré-combustão e transportadas até a chama;
- ✓ *câmara de combustão*: com sistema de arrefecimento com água, onde os produtos da combustão são condensados em uma superfície de quartzo;
- ✓ *tubo de absorção*: onde produtos gasosos e condensados da combustão são absorvidos em uma solução adequada.

Os produtos gasosos que ficam retidos no sistema após a decomposição são retirados com a aplicação de vácuo no tubo de absorção. A eficiência de decomposição pode ser melhorada através da escolha da vazão dos gases de

^{5(e)} ANDERSON, R.; *Sample pretreatment and separation*, John Wiley & Sons, 1987, 94-96.

^{54(e)} IYENGAR *et. al.*; *Element analysis of biological samples: principles and practice*, CRC, 1997, 118-119.

⁸⁴ RAPTIS, S. E.; KNAPP, G.; SCHALK, A. P.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487.

^{92(g)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 279-281.

⁹⁶ WICKBOLD, R.; *Angew. Chem.* 64 (1952) 133-135.

⁶⁹ MAGALHÃES *et. al.*; in: KRUG, F.J.; "*Métodos de preparo de amostras*", 2006, 202-206.

formação da chama mais adequada para cada amostra, bem como da vazão da amostra. Dentre as principais aplicações do sistema pode ser citada a decomposição de amostras combustíveis para determinação de Cl e S.^{32,53,67,69} No entanto, cabe ressaltar que as aplicações do sistema de Wickbold foram desenvolvidas para a decomposição de hidrocarbonetos leves e amostras sintéticas, não tendo sido encontrados trabalhos com amostras de petróleo pesado e coque de petróleo.

Dentre as técnicas de combustão, o tubo de combustão é uma das técnicas mais utilizadas nos últimos anos, principalmente para posterior determinação de carbono, oxigênio, hidrogênio, enxofre e halogênios. Basicamente, este procedimento consiste da oxidação completa da amostra, convertendo os elementos a serem determinados para uma forma gasosa ou volátil. O procedimento é conduzido em um tubo através do qual passa um gás, de tal maneira que os produtos voláteis da oxidação sejam levados para fora do tubo, onde podem ser coletados e analisados.^{5(d)}

Especificamente para a determinação de enxofre, o método é baseado na oxidação a SO₂ e SO₃ e é amplamente utilizado para amostras de combustíveis. Os gases liberados são purificados e absorvidos como SO₄ em uma solução adequada, usualmente, H₂O₂. A seguir, o enxofre pode ser determinado gravimetricamente, como BaSO₄, ou então por titulação com álcali. É importante ajustar as condições reacionais para que um único produto de enxofre seja formado, uma vez que a reação de oxidação ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$) é reversível, e ocorre um equilíbrio metaestável em excesso de oxigênio, governado pela pressão de oxigênio e pela temperatura.^{92(e)} Em temperaturas acima de 1300 °C, o SO₃ se dissocia formando SO₂ e O₂. Calcula-se que acima de 1316 °C, aproximadamente 97% de enxofre está presente na forma de SO₂.^{5(d),10} Para evitar erros neste procedimento é necessário garantir que não haverá condensação dos vapores em partes mais frias do tubo, que por sua vez não

³² BOTTO, R. I.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 683-721.

⁵³ HOGGAN, D.; BATTLES, W. R.; *Anal. Chem.* 34 (1962) 1019-1023.

⁶⁷ LIEDERMAN, D.; GLASS, J. R.; *Microchem. J.* (1966) 211-217.

⁶⁹ MAGALHÃES *et. al.*; in: KRUG, F.J.; "Métodos de preparo de amostras", 2006, 202-206.

^{5(d)} ANDERSON, R.; *Sample pretreatment and separation*, John Wiley & Sons, 1987, 86-94.

^{92(e)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 276-277.

¹⁰ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1552-95, 1995.

serão detectados.^{92(e)}

Segundo a norma ASTM D 1552,¹⁰ baseada na decomposição através do tubo de combustão, a amostra sofre combustão na presença de oxigênio para converter o enxofre a dióxido de enxofre, o qual é coletado e sequencialmente titulado iodometricamente ou determinado por infravermelho. Este método é, particularmente, aplicado para óleos pesados e frações com ponto de ebulição acima de 177 °C (350 °F) e que contém mais de 0,06% (m/m) de enxofre. Adicionalmente, o teor de enxofre do coque de petróleo, acima de 8% (m/m) também pode ser determinado. Os fornos utilizados para este procedimento podem ser de aquecimento indutivo ou resistivo, a vazão de oxigênio varia entre 1 e 2 L min⁻¹ e as temperaturas de operação são da ordem de 1350°C.

No sistema de detecção iodométrico, os produtos da combustão passam através de uma solução absorvedora ácida, contendo iodato de potássio e amido como indicador. A solução adquire coloração azul pela adição da solução padrão do titulante KIO₃ (62,38 mmol L⁻¹) e, conforme a titulação prossegue a coloração não se mantém e mais titulante é adicionado. Após a conversão de todo o enxofre a SO₂, a coloração azul se mantém indicando o ponto final da titulação.^{10,91(d)} Sistemas comerciais são disponibilizados, nos quais a amostra é pesada em um frasco de cerâmica especial e, após, é colocada num forno de combustão a 1371°C (2500 °F) em atmosfera de oxigênio (2 ± 0,1 L min⁻¹). O SO₂ liberado é então detectado por infravermelho.^{10,91(d)}

Adicionalmente, são encontrados trabalhos que envolvem a combustão da amostra em tubo seguida de diferentes técnicas, bem como diferentes acoplamentos entre a saída dos gases do tubo e o equipamento de determinação. Dentre estes trabalhos pode ser citado o sistema desenvolvido por Hoogan *et al.*⁵³ que associaram um queimador do tipo oxigênio e hidrogênio a um tubo de quartzo aquecido, para a determinação de enxofre em amostras sintéticas de tiofeno dissolvido em nafta e benzeno e de enxofre elementar dissolvido em tolueno e nafta. Por sua vez, Glass *et al.*⁴⁷ e Carter,³⁴ desenvolveram um titulador coulométrico automático, que foi diretamente conectado à saída do forno, para a

^{92(e)} SULCEK, Z., POVONDRA, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, Boca Raton, 1989, 276-277.

¹⁰ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1552-95, 1995.

^{91(d)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 43-45.

⁵³ HOGGAN, D.; BATTLES, W. R.; *Anal. Chem.* 34 (1962) 1019-1023.

⁴⁷ GLASS, J. R.; MOORE, E. J.; *Anal. Chem.* 32 (1960) 1265-1269.

³⁴ CARTER, J. M.; *Analyst* 97 (1972) 929-936.

determinação de enxofre em amostras sintéticas de hidrocarbonetos leves. Adicionalmente, Popiel⁸² decompôs amostras de querosene e nafta para a determinação de enxofre, utilizando o tubo de combustão seguido de determinação por titulação com NaOH ou por nefelometria, obtendo boa concordância para estas amostras em comparação com o procedimento de referência (ASTM D 1266, que será discutido no próximo tópico).

Ainda, Andrew *et al.*⁶ determinaram simultaneamente enxofre e cloro em hidrocarbonetos líquidos por um procedimento que acoplava o tubo de combustão a um cromatógrafo de íons. Amostras sintéticas (p.ex. sulfeto de dibenzila e clorobenzeno, dissolvidos em xileno, *iso*-octano, tolueno, dentre outros) foram injetadas em um tubo aquecido e sob um fluxo de oxigênio, gerando os gases que foram absorvidos em uma solução de H₂O₂ 0,02% (v/v). Após a combustão a solução era conduzida ao cromatógrafo empregando-se uma bomba peristáltica. Para enxofre e cloro, o LD foi de 30 e 22 µg L⁻¹, respectivamente. O sistema foi também aplicado para amostras de destilados leves (15 a 149 °C) e frações reformadas. No entanto, os autores salientaram dificuldades encontradas com a aplicação para amostras reais, contendo compostos refratários, que causam, dentre outros problemas, o entupimento da seringa e depósito de materiais no tubo.

2.3.3.2. Decomposição por combustão em sistemas fechados

Os procedimentos de decomposição baseados na combustão em sistemas fechados são principalmente representados por duas técnicas clássicas: a bomba de combustão e o frasco de oxigênio (Schöniger). Especialmente para a determinação de não metais, essas técnicas de combustão em sistema fechado, bem como o procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC), proposto neste trabalho, são recomendados.^{41,44,46,77}

⁸² POPIEL, J. M.; *J. Inst. Petrol.* 53 (1967) 261-265.

⁶ ANDREW *et al.*; *J. Chromatogr.* 640 (1993) 111-125.

⁴¹ FLORES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁴⁴ FUNG, Y. S.; DAO, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.

⁴⁶ GENG *et al.*; *Fuel* (2007) (*in press*).

⁷⁷ MURILLO, M.; CARRIÓN, N.; CHIRINOS, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 493-495.

No procedimento envolvendo a decomposição na bomba de combustão, a amostra, na forma de comprimido e em contato com dois eletrodos de platina, é introduzida no interior de um recipiente de aço inoxidável. Os vapores gerados pela combustão são absorvidos em uma solução adequada (usualmente, 5 a 10 mL), colocada no interior deste mesmo frasco. Após a bomba ser fechada, o interior do frasco é preenchido com oxigênio a uma pressão de 20 a 35 atm. A ignição ocorre através do contato entre a amostra e os dois eletrodos que conduzem a corrente elétrica. O procedimento dura em média 30 minutos, além do tempo necessário para o arrefecimento e a absorção dos analitos. Após, o frasco é aberto lentamente e a solução absorvedora é removida para posterior etapa de determinação.^{32,41,92(h)} A Figura 1 mostra as principais partes do sistema.

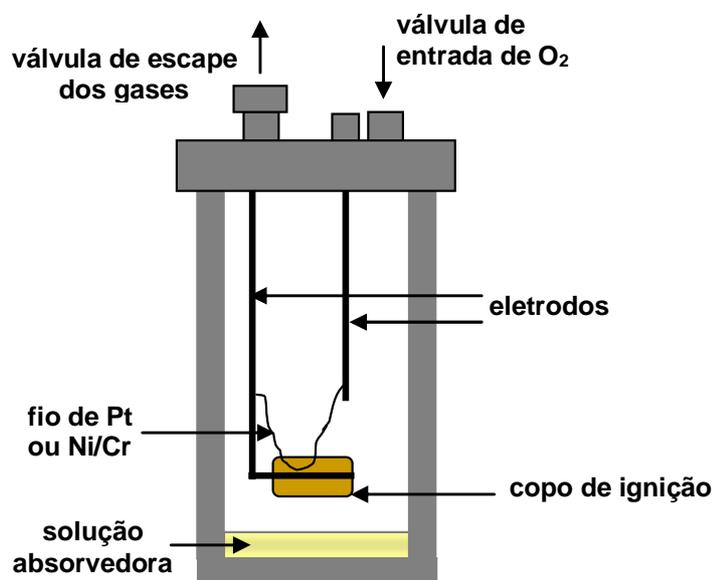


Figura 1. Bomba de combustão de aço empregada para o procedimento de decomposição de amostras (adaptado da referência 41).

Em comparação a outros sistemas, a principal vantagem da utilização de bombas de combustão é que estas permitem que massas de amostra relativamente elevadas possam ser completamente decompostas (até 1,5 g). Entretanto, riscos de contaminação podem estar associados à solução

³² BOTTO, R. I.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 683-721

⁴¹ FLORES *et.al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

^{92(h)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 282-283.

absorvedora e também, principalmente, ao tipo de material utilizado no revestimento da bomba, o que é crítico, sobretudo, em caso de determinação de metais. Além disso, o analito de interesse pode associar-se às paredes do frasco, formando ligas metálicas. Outra desvantagem do sistema é o fato de a bomba não permitir uma etapa de refluxo, sendo necessária a lavagem manual do frasco após a abertura do sistema. Ainda, o uso da bomba de combustão permite a decomposição de uma amostra apenas por ciclo de decomposição.^{41,92(h)}

Uma aplicação da bomba de combustão é proposta para a determinação de enxofre em produtos de petróleo através da norma ASTM D 129 (*general bomb method*).⁸ Neste caso, o enxofre, após a combustão, é convertido a sulfato e determinado gravimetricamente como BaSO₄. O método é aplicado para amostras de baixa volatilidade, tais como lubrificantes, que possam ser pesadas em recipiente aberto e que contenham pelo menos 0,1% de enxofre. A combustão da amostra acontece na bomba (capacidade de 350 a 400 mL) pressurizada a 35 atm. Para amostras contendo até 5% de enxofre, a quantidade de amostra submetida à combustão deve ser de 0,3 a 0,4 g. Os gases liberados pela combustão da amostra são absorvidos em uma solução de Na₂CO₃ a 50 g L⁻¹ (0,47 mol L⁻¹) e é necessário que o sistema permaneça em repouso, após a combustão, por pelo menos 10 min. A determinação é feita por precipitação com BaCl₂ a 85 g L⁻¹ (0,41 mol L⁻¹). O método não pode ser aplicado para amostras que originem resíduos insolúveis em ácido clorídrico diluído, interferindo na etapa de precipitação. Além disso, o método é sujeito a erros devido a interferências causadas por sedimentos presentes no petróleo, principalmente em caso de aplicação para petróleos pesados.^{8,91(d)}

Um procedimento alternativo estabelecido pela ASTM, que complementa o método da bomba de combustão e que também é um sistema fechado é a norma ASTM D 1266 (*lamp method*).⁷ Neste método, a amostra é queimada em sistema fechado, sob atmosfera composta de 70% de CO₂ e 30% de oxigênio para prevenir a formação de óxidos de nitrogênio. O procedimento de combustão direta é aplicado para amostras tais como gasolina, querosene e nafta e é válido

⁴¹ FLORES *et.al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

^{92(h)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, Boca Raton, 1989, 282-283.

⁸ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 129-00, 2000.

^{91(d)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 43-45.

⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1266-98, 1998.

para concentrações entre 0,01 e 0,4% (m/m) de enxofre. Para a combustão de amostras de estrutura mais complexa e produtos de petróleo com elevado teor de enxofre, é aplicado um procedimento de mistura com solvente. Neste procedimento, os óxidos são absorvidos e oxidados a sulfatos, por meio da utilização de H₂O₂ como solução absorvedora. O enxofre na solução absorvedora é determinado por titulação com uma solução padrão de NaOH. Alternativamente, a determinação pode ser feita por gravimetria, como BaSO₄. Se o teor de enxofre da amostra é inferior a 0,01% (m/m), é necessário utilizar o método turbidimétrico para a sua determinação.^{7,91(d)}

O desenvolvimento de uma bomba de combustão em micro escala foi proposto por Siegfriedt *et al.*⁸⁸ e aplicado para amostras de óleo diesel e óleo combustível. O sistema apresentava volume máximo de 40 mL e capacidade de 2 a 200 mg de amostra.. A determinação de enxofre foi feita por titulação com BaCl₂ e os resultados obtidos pelo procedimento em micro escala foram comparados com os obtidos através da bomba convencional, segundo a norma ASTM D 129, mostrando boa concordância entre ambos.

A determinação de enxofre por cromatografia de íons (IC) após decomposição na bomba de combustão foi aplicada por Viswanadham *et al.*⁹⁴, para amostras de óleos combustíveis. Entre 0,4 a 0,8 g de amostra foram decompostas, utilizando soluções de NaHCO₃:Na₂CO₃, na proporção 0,003:0,0024 mol L⁻¹, para a absorção dos gases, também utilizada como fase móvel na determinação cromatográfica. Os resultados obtidos foram comparáveis aos os obtidos por combustão em tubo à alta temperatura, seguido de detecção iodométrica, empregando um equipamento comercial. Ainda, matérias de referência certificado (óleo combustível destilado e óleo combustível residual) foram decompostos através da bomba e a concentração de enxofre foi determinada por cromatografia, fornecendo resultados concordantes.

Fung *et al.*⁴⁴ determinaram S em óleo combustível e resíduos, após a decomposição em bomba de combustão. As amostras foram colocadas em cápsulas de aço específica para amostras líquidas, permitindo a decomposição na

⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1266-98, 1998.

^{91(d)} SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 43-45.

⁸⁸ SIEGFRIEDT *et.al.*; *Anal. Chem.* 23 (1951) 1008-1011.

⁹⁴ ISWANADHAM *et.al.*; *Anal. Chem.* 54 (1982) 2431-2433.

⁴⁴ FUNG, Y. S.; DAO, K. L.; *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.

bomba. No caso dos resíduos, entretanto, os autores ressaltaram a necessidade da mistura de 0,5 g de querosene ou 1-dodecanol para cada 0,5 g de amostra, como agente de diluição e auxiliar de combustão. A solução absorvedora escolhida foi K_2CO_3 (25 g L^{-1}) com adição de 5 gotas de H_2O_2 30%. A separação e quantificação dos elementos foram feitas por IC, as recuperações variaram entre 97 e 102% e os resultados obtidos para as amostras foram comparados com os obtidos por outros procedimentos, como a norma ASTM D 129, demonstrando satisfatória concordância. O limite de detecção foi de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$.

Uma comparação de procedimentos para a determinação de enxofre em óleos usados é feita por Kendall *et al.*⁵⁷ As amostras foram decompostas pelo método da bomba de combustão, utilizando como solução absorvedora $\text{NaHCO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$, ($0,017:0,018 \text{ mol L}^{-1}$), seguindo-se a determinação de enxofre por IC e por ICP OES. Para comparação, as amostras foram diretamente analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), por dispersão de comprimento de onda. Os resultados mostraram que o procedimento da bomba de combustão é adequado para a determinação de enxofre tanto por IC como por ICP OES e resultados concordantes também foram obtidos para a determinação por XRF. Os autores salientam, contudo, que embora a análise por XRF seja mais rápida, os resultados estão mais sujeitos às interferências devido às diferenças na composição da matriz e aos sólidos depositados na amostra de óleo usado.

Em relação à decomposição de amostras de petróleo, Murillo *et al.*⁷⁷ propuseram a decomposição utilizando a bomba de combustão, seguida da determinação de enxofre por ICP OES. Entre 0,4 a 0,8 g da amostra foram colocadas em uma cápsula apropriada para a combustão e 1 mL de xileno foi misturado como auxiliar de combustão. Uma solução de Na_2CO_3 2% foi utilizada como solução absorvedora. A bomba foi carregada com oxigênio a 35 atm e, após a combustão, a bomba permaneceu em repouso por 10 min. Em seguida, a pressão foi liberada lentamente e as amostras foram avolumadas com água. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por meio da determinação por XRF e, para uma série de amostras, foi observada concordância. Também, a

⁵⁷ KENDALL, *et al.*; *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 12 (1995) 373-380.

⁷⁷ MURILLO, M.; CARRIÓN, N.; CHIRINOS, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 493-495.

concordância foi satisfatória para a decomposição de material de referência certificado (óleo residual).

A decomposição por combustão utilizando o frasco de oxigênio, foi proposta por Hempel em 1892,⁵¹ baseado no trabalho pioneiro de Berthelot. Em 1955, Schöniger adaptou o procedimento para ser aplicado em micro escala.⁸⁶ A técnica consiste, basicamente, na combustão da amostra em um frasco fechado na presença oxigênio, onde os gases gerados durante a combustão podem ser retidos em uma solução absorvedora adequada.^{41,54(c)}

No procedimento de Schöniger a amostra é, geralmente, envolvida por um papel filtro que é posicionado em um suporte de platina para permitir a ignição, inserido no interior de um frasco. No frasco de vidro (usualmente um erlenmeyer) é colocado um volume adequado de solução absorvedora. Após, o frasco é preenchido com oxigênio à pressão atmosférica, para expulsar o excesso de ar e, a seguir, é dada a ignição da amostra, que pode ser elétrica, por lâmpadas de infra-vermelho ou mesmo manual. Após a ignição, o frasco é rapidamente invertido (Figura 2) para que a solução absorvedora faça a vedação do sistema colaborando, assim, para que nenhuma fração dos gases emitidos pela combustão da amostra seja perdida. Enfim, o sistema permanece em repouso para a absorção dos analitos ou pode ser agitado manualmente para que ocorra a lavagem das paredes do frasco. Após a abertura do sistema, a solução absorvedora é recolhida para análise.^{5(f),32,41,68,92(h)} Na Figura 2 está mostrado (a) o frasco de combustão de oxigênio (Schöniger) e (b) a seqüência básica do procedimento de decomposição utilizando o frasco de oxigênio. Em geral, para a queima de 50 mg de amostra é necessário um frasco de volume igual ou superior a 500 mL.⁶⁸

⁵¹ HEMPEL, W. Z., *Ang. Chem.* 13 (1892) 393-394.

⁸⁶ SCHÖNIGER, W.; *Mikrochim. Acta* 43 (1955) 123-129.

⁴¹ FLORES *et.al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

^{54(c)} IYENGAR *et.al.*; *Element analysis of biological samples: principles and practice*, CRC, 1997, 116-117.

^{5(f)} ANDERSON, R.; *Sample pretreatment and separation*, John Wiley & Sons, 1987, 100-107.

³² BOTTO, R. I.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, 2003, 683-721.

⁶⁸ MACDONALD, A. M. G.; in: *Advances in analytical chemistry and instrumentation*, John Wiley & Sons, 1965, 80-81.

^{92(h)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, Boca Raton, 1989, 282-283.

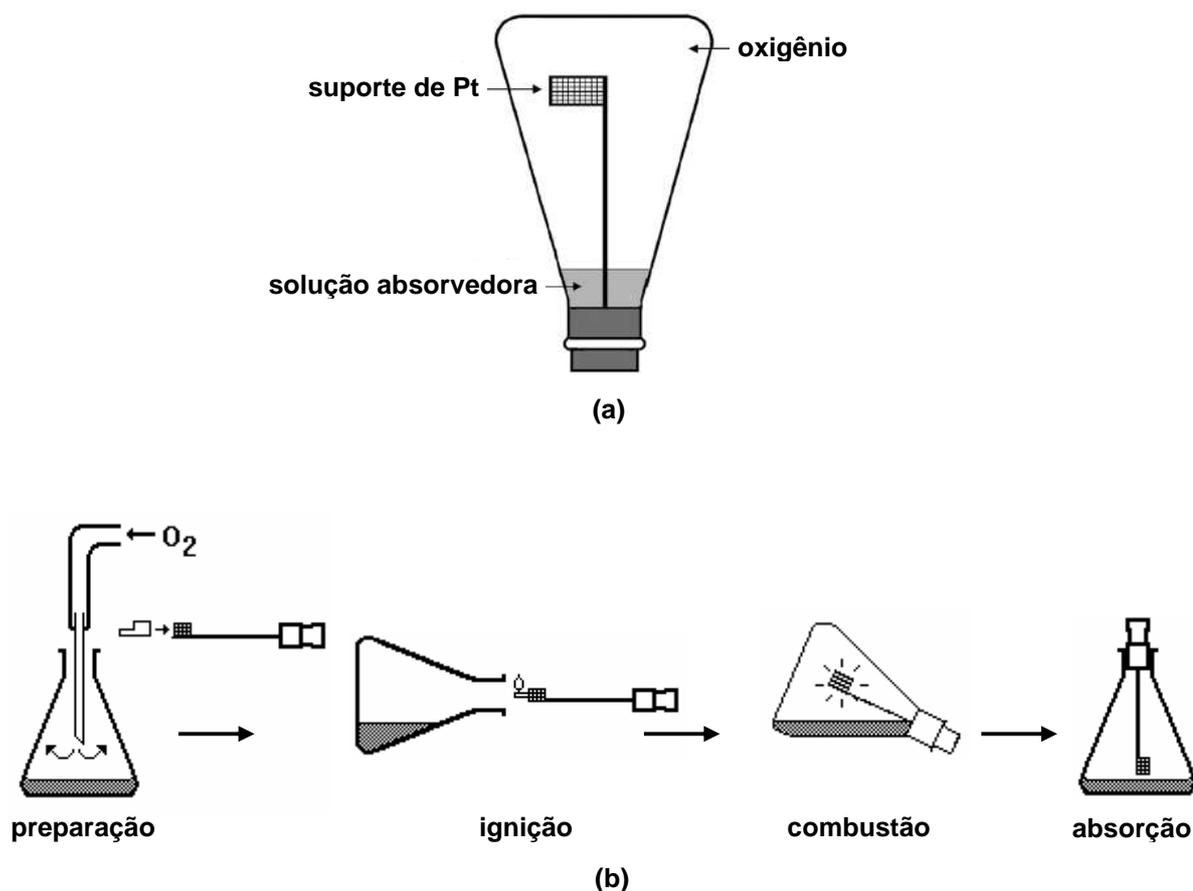


Figura 2. (a) Frasco de combustão de oxigênio (Schöniger) e (b) seqüência básica do procedimento de decomposição utilizando o frasco de oxigênio (adaptado da referência 41).

Para ajustar a amostra ao suporte, outros materiais, tais como cápsulas de policarbonato, gelatina e metilcelulose foram utilizadas. Dentre as vantagens do sistema de decomposição de Schöniger destacam-se a rapidez na decomposição, a simplicidade da instrumentação e com isso o baixo custo, aliado ao baixo teor de carbono residual.^{41,54(c),92(h)} Entretanto, como no caso da bomba de combustão, este procedimento é aplicado para somente uma amostra de cada vez e a grande limitação está relacionada à baixa quantidade de amostra que pode ser decomposta, o que limita sua aplicação para o caso da determinação em concentrações muito baixas. Além disso, perdas podem acontecer devido à

⁴¹ FLORES *et.al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

^{54(c)} IYENGAR, G. V. *et. al.*; *Element analysis of biological samples: principles and practice*, CRC, 1997, 116-117.

^{92(h)} SULCEK, Z., POVONDRA, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 282-283.

superfície relativamente grande de contato entre a amostra e as paredes do frasco.^{5(f),41,92(h)}

Uma aplicação do frasco de combustão de Schöniger foi proposta por McCormick *et al.*⁷² para a determinação de enxofre em óleos combustíveis. Foram decompostas até 50 mg de amostra utilizando como solução absorvedora água (15 mL) contendo 5 gotas de H₂O₂ 30% (v/v). Após a combustão, as amostras permaneceram em repouso por 5 min antes da abertura dos frascos. As determinações foram feitas por IC, utilizando como fase móvel a mistura NaHCO₃:Na₂CO₃, na proporção 0,003:0,0024 mol L⁻¹. Uma comparação dos resultados obtidos foi feita utilizando valores obtidos por titulação e por análise direta (XRF). Os resultados foram comparáveis para várias amostras de óleo diesel, óleo combustível leve e pesado, além de terem sido obtidos valores concordantes para a decomposição de materiais de referência certificado.

O frasco de combustão de Schöniger foi também utilizado por Farroha *et al.*⁴⁰ Pequenas quantidades de amostra (0,2 a 2,5 mg) foram decompostas em cápsulas de gelatina e como solução absorvedora foi utilizado um volume de 20 mL de nitrito de sódio (0,07 a 0,01 mol L⁻¹). Após a combustão, as amostras permaneceram em repouso por 30 a 45 min e, então, 1 mL de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹, foi adicionado e as amostras foram avolumadas com metanol. Para a determinação, foi utilizada a titulação potenciométrica com nitrato de chumbo. Recuperações satisfatórias foram obtidas, bem como boa concordância para amostras de nafta com os resultados obtidos por decomposição segundo a norma ASTM D 1266.

A Tabela 5 mostra algumas aplicações das técnicas da bomba de combustão e do frasco de Shöniger, para a decomposição de amostras e posterior determinação de enxofre.

^{5(f)} ANDERSON, R.; *Sample pretreatment and separation*, John Wiley & Sons, 1987, 100-107.

⁴¹ FLORES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

^{92(h)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 282-283.

⁷² McCORMICK, M. J.; *Anal. Chim. Acta* 121 (1980) 233-238.

⁴⁰ FARROHA, S. M.; HABBOUSH, A. E.; *Analyst* 115 (1990) 57-115.

Tabela 5. Trabalhos envolvendo a decomposição através da bomba de combustão e do frasco de oxigênio, para a determinação de enxofre (adaptado da referência 41).⁴¹

Amostra	massa (mg)	Condições experimentais	Técnica de determinação
Bomba de Combustão			
Resíduo automotivo	750	30 atm O ₂ , solução absorvedora Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ contendo H ₂ O ₂ (1%), amido como auxiliar de combustão	IC
Óleo de canola	1500	30 atm O ₂ , H ₂ O como solução absorvedora	IC
Carvão e óleo de xisto	-	30 atm O ₂ , H ₂ O como solução absorvedora, óleo padrão como auxiliar de combustão	IC
Carvão	200-400	20 atm O ₂ , H ₂ O como solução absorvedora	spectrofluorimetria
Óleo diesel	-	-	ICP OES
Combustível e resíduo	500	25 atm O ₂ , solução absorvedora K ₂ CO ₃ contendo H ₂ O ₂ (1%), querosene como auxiliar de combustão	IC
Combustível e resíduo	< 1000	25 atm O ₂ , solução absorvedora K ₂ CO ₃ contendo H ₂ O ₂ (1%), querosene como auxiliar de combustão	IC
Resíduo de incineração	-	34 bar O ₂ , amostra em cápsula, solução absorvedora NaOH contendo H ₂ O ₂ (1%), parafina como auxiliar de combustão	IC
Resíduo	300-500	30 atm O ₂ , solução absorvedora H ₂ O ₂ 1%	IC
Resíduo	-	30 atm O ₂ , solução absorvedora H ₂ O ₂ 3%	spectrofotometria e nefelometria
Frasco de oxigênio (Schöniger)			
Carvão	50-250	solução absorvedora H ₂ O ₂ 6%	ICP OES
Gasóleo	40-50	solução absorvedora H ₂ O ₂	IC
Compostos orgânicos	20-25	solução absorvedora NaOH com H ₂ O ₂ 5%	titulação potenciométrica
Compostos orgânicos	30-50	solução absorvedora NaOH com H ₂ O ₂ 6%	IC
Petróleo	0,1 mL	solução absorvedora H ₂ O com NaNO ₂	titulação potenciométrica

⁴¹ FLORES *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

Cabe destacar ainda, que na literatura estão disponíveis diversos trabalhos que fazem uso da decomposição em bomba de combustão, frasco de oxigênio e, também, do tubo de combustão, para a determinação de enxofre em compostos orgânicos. No entanto, muitos deles aplicaram o sistema somente para amostras sintéticas de moléculas contendo enxofre em solventes de baixa viscosidade, que constituem sistemas mais simples do que amostras reais, principalmente de petróleo pesado ou resíduos.^{3,23,28,49,73,83,87,95} Todos estes trabalhos discutem, de maneira geral, os fundamentos dos procedimentos utilizados para a decomposição e podem ser consultados para melhor compreensão do tema.

Dentre os procedimentos de decomposição por combustão, é importante destacar, ainda, o sistema de decomposição dinâmico (Trace-O-Mat). Neste sistema, a amostra é decomposta por combustão na presença de um fluxo contínuo de oxigênio. O sistema é construído em quartzo e a superfície em contato com a amostra é consideravelmente pequena, evitando a adsorção dos analitos. O sistema, contudo pode ser aplicado somente para amostras orgânicas não voláteis.^{54(d),92(f)}

Uma vez que os procedimentos de decomposição foram abordados, com atenção especial para aqueles que empregam a decomposição em sistema fechado, serão apresentados, a seguir, os aspectos relacionados à decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC) em sistema fechado, que foi empregada no presente trabalho.

³ AL-ABACHI, M. Q.; AL-DABBAGH, F. H.; SULAIMAN, S. T.; *Talanta* 27 (1980) 1077-1078.

²³ BAILEY, J. J.; GEHRING, D. G.; *Anal. Chem.* 33 (1961) 1760-1762.

²⁸ BELCHER, R.; INGRAM, G.; *Anal. Chim. Acta* 7 (1952) 319-323.

⁴⁹ GRONDELLE, M. C. V.; ZEEN, P. J.; VAN DE' CRAATS, F.; *Anal. Chim. Acta* 100 (1978) 439-450.

⁷³ MCGILLIVRAY, R.; WOODGER, S. C.; *Analyst* 91 (1966) 611-620.

⁸³ QUINN *et. al.*; *J. Chromatogr.* 370 (1986) 203-205.

⁸⁷ SCROGGINS, L. H.; *J. AOAC* 56 (1973) 892-896.

⁹⁵ WHITE *et. al.*; *Anal. Chem.* 25 (1953) 1664-1668.

^{54(d)} IYENGAR *et. al.*; *Element analysis of biological samples: principles and practice*, CRC, 1997, 117-118.

^{92(f)} SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, 1989, 278-279.

2.4. COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS EM SISTEMA FECHADO

Em particular, a possibilidade de utilização de materiais inertes e massa de amostra relativamente alta são aspectos importantes, em especial, na análise de traços. O procedimento de decomposição por MIC é essencialmente adequado a posterior determinação de metais e de não metais em amostras orgânicas. Essencialmente, o procedimento consiste da decomposição da amostra em um frasco de quartzo pressurizado com oxigênio, onde a ignição é iniciada pela radiação eletromagnética na faixa das microondas.^{25,41}

Recentemente, um procedimento de decomposição iniciada por microondas em sistema fechado foi proposto por Barin²⁴ para a determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos. Este sistema permite a combinação das principais características dos procedimentos clássicos de combustão (como o frasco de combustão de Schöniger e bomba de combustão) com os sistemas fechados aquecidos por microondas. Para o trabalho pioneiro foi feita uma adaptação em um forno de microondas comercial (*Prolabo*[®] mod. 7195), no qual um suporte de quartzo foi fixado na parte superior do frasco de decomposição (PFA), o qual serviu de suporte para a amostra e, ainda, protegeu a tampa do frasco do contato com as chamas durante a combustão (Figura 3).

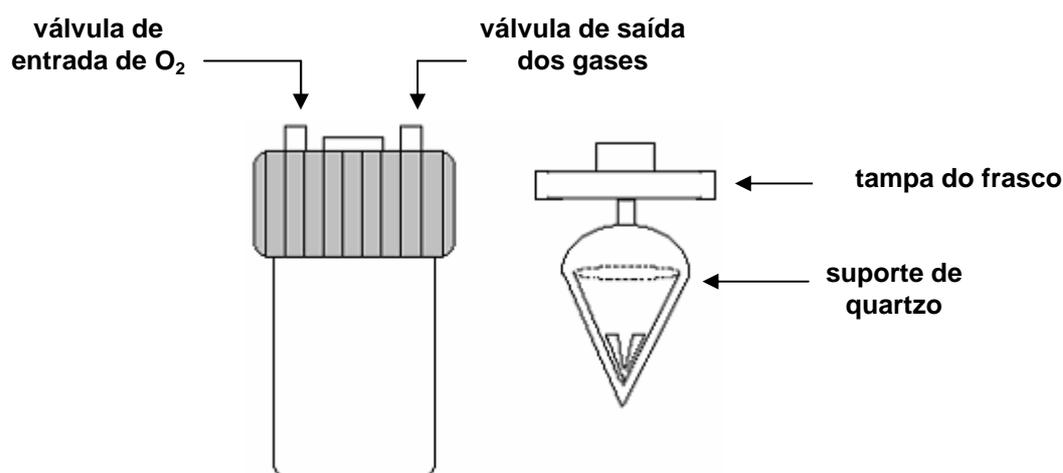


Figura 3. Primeiro sistema de decomposição por combustão iniciada por microondas em sistema fechado (cortesia da referência 24).

²⁵ BARIN *et. al.*; in: ARRUDA M. A. Z.; *Trends in sample preparation*, Nova Science Publishers, 2006, 73-114.

⁴¹ FLORES *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

²⁴ BARIN, J. S.; dissertação de mestrado, PPGCTF, Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

Neste primeiro sistema foi feita a combustão de cerca de 150 mg de estearato de magnésio.²⁴ A amostra foi envolvida em cápsulas feitas com papel de cigarro gomado previamente descontaminado com ácido nítrico e, após, era feita a adição de 50 µL do iniciador de combustão (NH_4NO_3 6 mol L⁻¹) no papel contendo a amostra. Ao frasco de decomposição foram adicionados 5 mL de HNO_3 concentrado para que os produtos gasosos da combustão fossem absorvidos. A seguir, o frasco foi fechado com a tampa adaptada e foi pressurizado a 5 atm com oxigênio. Para a combustão, o frasco foi colocado no interior da cavidade do forno de microondas sendo submetido à ação das microondas durante 40 segundos a uma potência de 800 W. Para a determinação de Fe, somente a etapa de combustão foi necessária e, para Mn e Zn, uma etapa de refluxo foi aplicada para garantir melhor recuperação destes elementos. A determinação dos analitos foi feita por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Concordâncias superiores a 95% foram obtidas para todos os elementos após uma etapa adicional de aquecimento (refluxo) após o processo de combustão. Os baixos teores de carbono residual na solução demonstraram a eficiência do sistema de decomposição.

Em 2004, um procedimento de decomposição fundamentado no mesmo mecanismo proposto inicialmente por Barin, foi adaptado para a utilização de um forno de microondas comercial (*Multiwave 3000*[®], *Microwave Sample Preparation System*, Anton Paar) equipado com frascos de quartzo.⁴³ Os frascos de quartzo, além de permitirem a operação a pressões de até 80 bar e temperaturas elevadas, permitem uma etapa de pressurização com oxigênio por meio da utilização da mesma abertura usada para o alívio da pressão dos frascos após o processo de decomposição. Além disso, o equipamento monitora em tempo real a pressão e a temperatura atingida durante o programa de aquecimento. Na ocasião, o procedimento foi sugerido para a decomposição de amostras de fígado bovino, rim de porco e leite desnatado, para a posterior determinação de Cd e Cu por F AAS.⁴²

Para a combustão neste sistema, um acessório de quartzo foi desenvolvido para servir de suporte para a amostra (Figura 4). As amostras sólidas (materiais de referência certificado de fígado bovino, rim de porco e leite

²⁴ BARIN, J. S.; dissertação de mestrado, PPGCTF, Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

⁴³ FLORES *et. al.*; Patent number WO 2004092722, 2004.

⁴² FLORES *et. al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

desnatado, entre 50 a 250 mg) foram envolvidas numa espécie de cápsula de papel e colocadas na base do suporte, após a adição do iniciador de combustão ao papel (50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1}). Como solução absorvedora, foram adicionados aos frascos 6 mL de HNO_3 concentrado. Após a inserção do suporte junto com a amostra no interior do frasco de decomposição, o sistema foi pressurizado com oxigênio a 10 bar durante 2 min e levado à cavidade do forno de microondas para a decomposição. Os teores de carbono residual na solução foram de 1,3% para o procedimento de combustão sem a etapa de refluxo e de 0,4% com a aplicação da etapa de refluxo. A decomposição das amostras foi feita em cerca de minutos e os resultados obtidos para a determinação de Cd e Cu foram concordantes com os valores certificados. Cabe ressaltar, que o procedimento de combustão pode ser efetuado com mínima modificação do sistema comercial e, além disso, oito amostras podem ser decompostas simultaneamente.⁴²

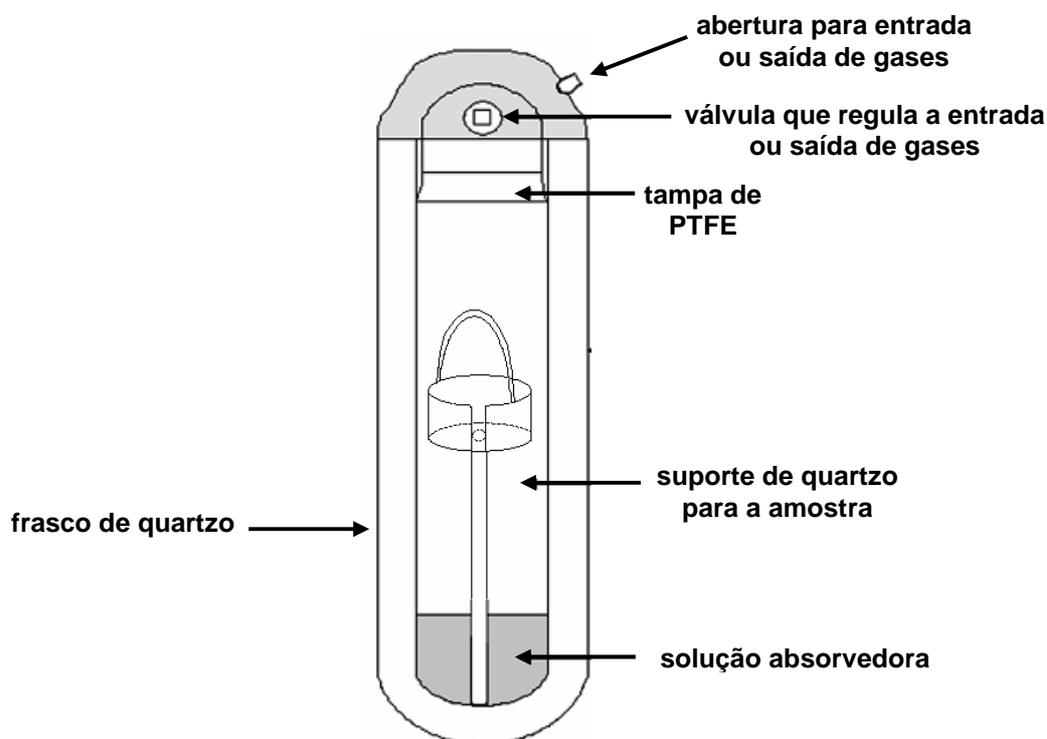


Figura 4. Sistema empregado no procedimento de combustão iniciada por microondas associado a um equipamento comercial, utilizando frascos de quartzo (adaptado da referência 42).

⁴² FLORES *et. al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

Estudos feitos por Mesko⁷⁴ permitiram melhorar o desempenho do sistema, relacionando à eficiência do processo de combustão com o modelo de suporte utilizado. O sistema foi avaliado para a determinação de Cu e Zn em amostras biológicas por F AAS. No procedimento de decomposição também foi empregado um forno de microondas comercial (*Multiwave 3000[®] microwave sample preparation system*, Anton Paar) equipado com frascos de quartzo. O suporte utilizado foi desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria e está ilustrado na Figura 5.

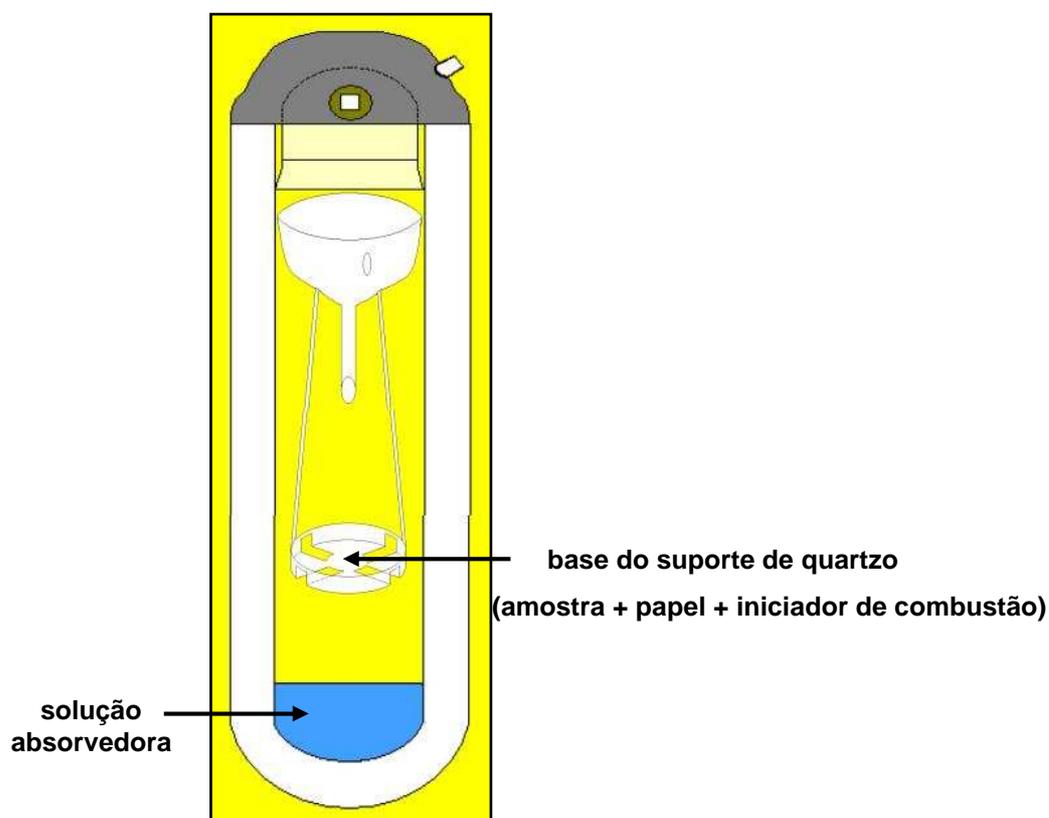


Figura 5. Frasco de quartzo e suporte empregados no procedimento da combustão iniciada por microondas (cortesia da referência 74).

O suporte mostrado na Figura 5 fica suspenso na parte superior do frasco de decomposição e possui uma alça que é utilizada para a sua inserção no interior do frasco, bem como, para sua retirada após o processo de combustão. Na parte superior, o suporte possui um funil que permite a lavagem efetiva da

⁷⁴ MESKO, M. F.; dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

base onde a amostra sofreu a combustão. Quando é feito o refluxo da solução absorvedora, a solução goteja no centro da base do suporte, auxiliando na limpeza e na transferência dos analitos para a solução. Ainda, o funil superior protege a tampa de PTFE, evitando que a chama gerada durante a combustão atinja a tampa, causando deformações em sua estrutura. Outra característica deste modelo são as ranhuras existentes na base, que facilitam o contato do oxigênio presente no interior do frasco com a amostra, contribuindo para o processo de combustão.⁷⁴

Recentemente, Mesko *et al.*⁷⁵ avaliaram a utilização de diferentes soluções absorvedoras juntamente com a avaliação do emprego da etapa de refluxo, após o processo de combustão, para a determinação de Cu e Zn em amostras biológicas por F AAS. As recuperações obtidas para Zn foram superiores a 95% com o emprego de H₂O como solução absorvedora, sem a aplicação da etapa de refluxo. Este resultado demonstra que, para determinados elementos, a etapa de refluxo não é necessária e, por vezes, a utilização de água como solução absorvedora pode ser empregada. No entanto, para a determinação de Cu os resultados obtidos nestas mesmas condições não foram satisfatórios. Desta forma, para a determinação de Cu foi necessária a utilização da etapa adicional de refluxo em meio ácido, possivelmente, devido à baixa solubilidade dos óxidos de cobre possivelmente formados após a combustão.

Recentemente, o procedimento de decomposição por MIC foi aplicado para a decomposição de elastômeros contendo elevado teor de negro de fumo.⁷⁶ Amostras de elastômeros, NBR (do inglês, *nitrile-butadiene rubber*) e EPDM (do inglês, *ethylenepropylene-diene monomer*) foram decompostas para a posterior determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn por ICP OES. A influência da solução absorvedora (água ou ácido nítrico) foi investigada, bem como a necessidade de aplicação da etapa adicional de refluxo.

Os resultados obtidos para Mn e Zn utilizando a decomposição por MIC, foram comparados com os resultados obtidos pelo método de referência (ASTM D 4004-06), baseado na decomposição por via seca e determinação por F AAS. Os resultados foram, também, comparados com aqueles obtidos por decomposição por via úmida, utilizando ácido nítrico em sistema fechado. As recuperações para

⁷⁴ MESKO, M. F.; dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

⁷⁵ MESKO *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

⁷⁶ MORAES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

todos os analitos ficaram entre 97 a 101%, utilizando ácido nítrico concentrado e diluído (4 mol L^{-1}) como solução absorvedora, seguido de etapa de refluxo. Sem a aplicação de refluxo, as recuperações foram quantitativas para Al, Mn, Sr e Zn, para a utilização de ácido nítrico concentrado e diluído (4 mol L^{-1}). Para Fe, no entanto, foi alcançada recuperação de somente 58%, mesmo com o uso de ácido concentrado, havendo a necessidade da aplicação do refluxo. Dessa forma, os resultados mostraram que, com exceção do Fe, não houve a necessidade da aplicação do refluxo e, sendo assim, a decomposição acontece em 1 min. O procedimento permitiu a decomposição de até 500 mg de amostra, e o teor de carbono residual dos digeridos foi inferior a 0,5%. Ainda, segundo os autores, o procedimento permitiu a decomposição completa da amostra em tempo 3 vezes menor do que os demais procedimentos, sem a necessidade de utilização de ácidos concentrados.⁷⁶

Em relação à instrumentação para a decomposição por MIC, atualmente, estão disponíveis comercialmente o suporte de quartzo (Figura 6) e o sistema para pressurização, empregados no sistema de combustão iniciada por microondas.

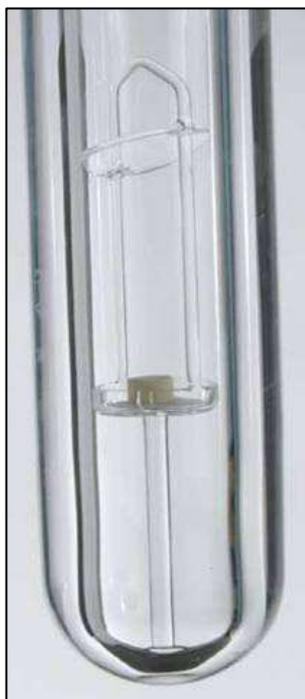


Figura 6. Suporte de quartzo comercial para o procedimento de decomposição por MIC.¹⁸

⁷⁶ MORAES *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

¹⁸ Anton Paar GmbH, <http://www.anton-paar.com>.

Cabe salientar que os frascos de decomposição, o rotor e o forno de microondas são os mesmos já comercializados para a decomposição por via úmida. Dessa forma, para que a decomposição por MIC possa ser efetuada, é necessário, somente, a colocação do suporte de quartzo no interior do frasco e o preenchimento deste com oxigênio.

2.5. OUTRAS METODOLOGIAS DE DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE NO PETRÓLEO, FRAÇÕES E DERIVADOS

Dentre as metodologias mais amplamente empregadas para a determinação de enxofre destacam-se a fluorescência de raios-X (XRF) e a combustão seguida de detecção por infravermelho (IR) ou iodométrica do SO₂ liberado,^{56,79,81} sendo que esta última já foi apresentada no item 2.3.3.1 *Decomposição por combustão em sistemas abertos*.

Tendo em vista os trabalhos para determinação de enxofre encontrados na literatura, as metodologias envolvendo a detecção por XRF serão apenas brevemente apresentadas, uma vez que não tem relação direta com o procedimento aplicado neste trabalho. Também, metodologias que utilizam a determinação por espectrometria de massa com diluição isotópica e ionização térmica, bem como a determinação através da obtenção de emulsões e sua análise direta, serão rapidamente tratadas.

A norma ASTM D 2622,¹¹ baseada na espectrometria de fluorescência de raios-X, é aplicada para petróleo e produtos de petróleo, líquidos à temperatura ambiente, ou liquefeitos com aquecimento moderado, tais como diesel, combustível de aviação, querosene, nafta, óleos residuais, lubrificantes, óleo hidráulico e gasolina. A amostra é submetida a um feixe de raios-X e a intensidade do pico de enxofre a 5,373 Å é medida. A intensidade do sinal de fundo é medida a 5,190 Å e extraída da intensidade do pico de enxofre. A seguir é feita uma comparação com uma curva de calibração previamente preparada ou com uma equação, para obter a concentração de enxofre em % (m/m).

⁵⁶ KELLY *et. al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

⁷⁹ NADKARNI, R. A. K.; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

⁸¹ OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.

¹¹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2622-98, 1998.

Outro método, ASTM D 4294,¹³ utiliza a fluorescência de raios-X por energia dispersiva. Pode ser aplicado para hidrocarbonetos tais como diesel, nafta, querosene, óleos lubrificantes, combustível de aviação e petróleo bruto. Através dele, a amostra é colocada em um feixe emitido por uma fonte de raios-X. A radiação característica da excitação é medida e as contagens acumuladas são comparadas com as de um padrão. Duas curvas de calibração são necessárias para estender a faixa de determinação, uma que se estende de 0,015% a 0,1% (m/m) e outra de 0,1 a 5% (m/m).

Uma metodologia que também vem sendo amplamente utilizada é a determinação de enxofre por fluorescência no ultravioleta, segundo a norma ASTM D 5453.¹⁶ O procedimento consiste da injeção da amostra em um tubo de combustão a 1050 °C, via seringa, ou a colocação da mesma dentro do tubo, sobre um suporte adequado para a amostra. A amostra entra em combustão sob fluxo de O₂ e os gases liberados são expostos à radiação ultravioleta. O SO₂ formado absorve essa energia e é convertido a SO₂ excitado. A energia liberada no retorno ao estado estável é detectada por um tubo fotomultiplicador e convertido em sinal analítico, que é relacionado com a concentração. A norma aplica-se a hidrocarbonetos líquidos, como nafta, gasolina e diesel, com pontos de ebulição na faixa de 25 a 400 °C e com viscosidades entre 0,2 e 20 mm² s⁻¹, à temperatura ambiente, contendo concentrações de enxofre de 1 a 8000 mg kg⁻¹.

Para o coque de petróleo, a determinação também é feita por XRF com dispersão de comprimentos de onda, conforme a norma ASTM D 6376.¹⁷ O método é válido para a determinação de enxofre e metais (Na, Al, Si, Ca, Ti, V, Mn, Fe e Ni) em amostras de coque de petróleo, original ou calcinado. A amostra é seca a, aproximadamente 110 °C e, depois, peneira da até tamanho de partícula inferior a 75 µm. Posteriormente é feita a preparação de um comprimido que é irradiado por um feixe de raios-X, e o comprimento de onda característico de cada elemento é excitado, separado e detectado por um espectrômetro. A intensidade medida é convertida para concentração através de uma equação de calibração derivada da análise de padrões.

¹³ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4294-98, 1998.

¹⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5453-06, 2003.

¹⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, 1999.

Utilizando a espectrometria de fluorescência de raios-X, Yao *et al.*⁹⁷ determinaram enxofre em gasolina, combustíveis destilados, combustíveis residuais e óleos lubrificantes, em concentrações superiores a 0,002% S. Os resultados obtidos por XRF foram comparados com os obtidos pelo método da norma ASTM D 1266 mostrando boa concordância. No entanto, para amostras de composição mais complexa, como os lubrificantes, foi necessário corrigir os efeitos da matriz através de diluições da amostra e comparações com padrões de matriz similar. Também, XRF foi utilizada para a determinação de óleos pesados por Akama *et al.*² e óleos residuais por Denoyer *et al.*³⁸ Nos dois trabalhos, interferências causadas pela variação na razão C/H da matriz foram corrigidas com o uso de padrões sintéticos. Na proposta de Akama *et al.*,² a amostra é preparada a 90 °C utilizando parafina (35 g de parafina para 15 g de amostra), que após resfriamento resulta em um comprimido para a análise. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos por decomposição, segundo a norma ASTM D 1266. Denoyer *et al.*³⁸ utilizaram resinas poliméricas para a preparação dos comprimidos. Resultados concordantes foram obtidos para materiais de referência certificado e o limite de detecção foi de 20 µg g⁻¹.

A espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimentos de onda foi utilizada por Christopher *et al.*³⁶ para a determinação de enxofre em produtos de petróleo com concentrações na faixa de 1 a 10 ppm. Amostras de nafta e de óleo hidrotratado foram analisadas e forneceram resultados comparáveis aos obtidos por métodos de referência. A determinação por XRF por energia dispersiva foi proposta por Christensen *et al.*³⁵ para a determinação de enxofre em petróleo e em produtos de petróleo. A correção dos efeitos causados pela matriz da amostra foi necessária e os autores propuseram equações para corrigir os valores de concentração obtendo concordância para materiais de referência certificado.

A espectrometria de massa foi utilizada por Kelly *et al.*⁵⁶ e Boulyga *et al.*³³ para a determinação de enxofre, respectivamente em combustíveis fósseis e em

⁹⁷ YAO, T. C.; PORSCHE, F. W.; *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.

² AKAMA, Y.; NAKAI, T.; KAWAMURA, F.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 303 (1980) 413-414.

³⁸ DENOYER, E. R.; SIEGEL, L. A.; *Anal. Chim. Acta* 192 (1987) 361-366.

³⁶ CHRISTOPHER *et al.*; *Fuel* 80 (2001) 1975-1979.

³⁵ CHRISTENSEN, L. H.; AGERBO, A.; *Anal. Chem.* 53 (1981) 1788-1792.

⁵⁶ KELLY *et al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

³³ BOULYGA, S. F.; HEILLMANN, J.; HEUMANN, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1808-1814.

produtos de petróleo. No trabalho de Kelly, o teor de enxofre foi determinado em 13 materiais de referência certificados de petróleo e 14 materiais de carvão. As amostras foram decompostas em tubo de Carius (tubo selado, com o uso de ácido nítrico e perclórico). O enxofre oxidado foi reduzido para H₂S, precipitado como As₂S₃ e diluído em solução amoniacal para que as determinações fossem feitas por ID-TIMS. Por sua vez, Boulyga *et al.* determinaram a concentração de enxofre em diferentes produtos de petróleo, tais como gasolina e diesel, utilizando ICP-MS com introdução da amostra assistida por laser e calibração por diluição isotópica. Uma comparação dos resultados obtidos com a introdução direta da amostra foi feita com um procedimento de decomposição por via úmida, além da utilização de materiais de referência certificados. Os resultados mostraram que a análise direta fornece resultados satisfatórios, com baixo limite de detecção (0,04 µg g⁻¹).

Procedimentos para a obtenção de emulsões para a análise de amostras orgânicas por injeção direta, são propostos na literatura. De maneira geral, a introdução direta de solventes orgânicos causa instabilidade do plasma, de modo que os limites de detecção são substancialmente menores do que quando comparados com a análise de soluções aquosas.²⁹ Borszéki *et al.*³¹ obtiveram emulsões para amostras de diesel e gasolina, utilizando uma mistura de óleo mineral e ácido oléico, éster de polietileno glicol e ácido oléico e ácido polipropenil succínico diesterato, utilizando 1 mL do emulsificante para 0,1 mL de amostra. A mistura foi agitada vigorosamente por 2 min e avolumada para 25 mL com água purificada, para ser analisada por ICP OES. O limite de detecção foi estabelecido em 22,6 mg L⁻¹. Para a determinação de não metais, especificamente, Krengel *et al.*⁶⁵ utilizaram emulsões de óleos residuais em querosene, para a determinação por ICP OES. Para a preparação das emulsões, 0,1 a 1 g da amostra foram diluídas, inicialmente, em 2 g de óleo padrão (Conostan) e, após, em 5 g de querosene. O limite de detecção obtido foi de 0,07 mg kg⁻¹. Também com o uso de emulsões, Murillo *et al.*⁷⁸ desenvolveram a determinação de enxofre em amostras de petróleo por ICP OES. As emulsões foram obtidas misturando-se 0,25 g da amostra a 0,5 g de xileno, com adição de 0,4 g de emulsificante. Após

²⁹ BETTINELLI *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 555-560.

³¹ BORSZÉKI *et al.*; *Mikrochim. Acta* 108 (1992) 157-161.

⁶⁵ KRENGEL-ROTHENSEE, K.; RICHTER, U.; HEITLAND, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.

⁷⁸ MURILLO, M.; CHIRINOS, J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 237-240.

agitação (em banho ultra-sônico), foi feita a adição de água até massa final de 20 g. Os resultados foram concordantes para amostras de material de referência certificado (óleo combustível residual) e também quando a decomposição das amostras foi feita em bomba de combustão. O limite de detecção alcançado foi de 0,6 mg L⁻¹.

Uma vez que foram apresentados os procedimentos de decomposição de amostras, relacionando-se, sempre que encontradas na literatura, metodologias envolvendo diretamente as amostras utilizadas, é importante destacar o pequeno número de publicações aplicadas a amostras de constituição semelhante às avaliadas no presente trabalho. A seguir, será apresentada a instrumentação, os reagentes e os procedimentos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho, no qual a decomposição por combustão iniciada por microondas em sistema fechado é aplicada para a decomposição de petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque de petróleo para a posterior determinação de enxofre por ICP OES.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Para a decomposição das amostras, através do procedimento de decomposição por via úmida e por combustão iniciada por microondas (MIC), foi utilizado um forno de microondas Multiwave 3000[®] (*Microwave Sample Preparation System*, Anton Paar, Áustria, www.anton-paar.com), equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade individual de 80 mL. A Figura 7 mostra (a) o forno de microondas comercial e (b) o rotor equipado com os frascos de quartzo.



Figura 7. (a) Forno de microondas comercial Multiwave 3000[®] e (b) rotor com os frascos de quartzo, utilizados nos procedimentos de decomposição por via úmida e por combustão iniciada por microondas (MIC)¹⁸

¹⁸ Anton Paar GmbH, <http://www.anton-paar.com>.

Durante os procedimentos de decomposição, a temperatura e a pressão foram acompanhadas através dos sensores disponíveis no sistema comercial, que também permite o acompanhamento da potência irradiada ao longo do tempo do programa de decomposição. Para este equipamento, utilizando frascos de quartzo, a temperatura e pressão máximas de trabalho são de 280 °C e 80 bar, respectivamente.

A determinação de enxofre foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Spectro Ciros CCD (*Spectro Analytical Instruments*, Alemanha, www.spectro.com), equipado com nebulizador pneumático do tipo “cross-flow” (*Spectro Analytical Instruments*), câmara de nebulização de duplo passo (*Scott, Spectro Analytical Instruments*) e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (*Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion*, Austrália, www.geicp.com). O plasma foi gerado em argônio (99,998% de pureza, White Martins, Brasil, www.whitemartins.com.br). As linhas de emissão selecionadas para a determinação de enxofre, na região do ultravioleta, foram de 180,731 e 182,034 nm, as quais correspondem às linhas mais intensas para a quantificação desse elemento. Ambos os comprimentos de onda foram monitorados para a verificação de possíveis interferências espectrais e a linha de emissão em 180,731 nm, a mais intensa, foi utilizada para a quantificação do analito. Na Tabela 6, são mostradas as condições operacionais para a determinação de enxofre após a decomposição das amostras de petróleo, resíduo de vácuo e coque, por ICP OES.

Tabela 6. Condições operacionais para as determinações de enxofre por ICP OES, nas amostras decompostas (180,731 e 182,034 nm).

Parâmetro	
Potência do gerador de radiofrequência	1650 W
Vazão de argônio principal	14,5 L min ⁻¹
Vazão de argônio auxiliar	1 L min ⁻¹
Vazão de argônio do nebulizador	0,95 L min ⁻¹

Para a comparação dos resultados obtidos para a determinação de enxofre por ICP OES, após o procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas, foram feitas determinações por cromatografia de íons (IC). Para estas determinações, foi utilizado um sistema cromatográfico Metrohm (*Modular IC Systems, Metrohm Ion Analysis*, Suíça, www.metrohm.com), composto por um amostrador compacto, detector por condutividade, módulo de supressão química e bomba, além de uma coluna de troca aniônica (Metrosep A Supp 5, 150 x 4 mm d.i., 5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm, Suíça, www.metrohm.com) e uma coluna guarda (Metrosep A Supp 4/5 Guard, 5 x 4 mm d.i., 4,5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm, Suíça, www.metrohm.com).

Para todos os procedimentos de pesagem efetuados durante a realização deste trabalho, foi utilizada uma balança analítica Shimadzu (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, Brasil, www.shimadzu.com.br), com resolução de 0,001 g e carga máxima de 220 g. A manipulação e homogeneização das amostras de petróleo pesado e resíduo de vácuo foram feitas com auxílio de uma estufa convencional Nova Ética com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil, www.novaetica.com.br). Uma prensa de aço Specac (*Manual Hydraulic Press 15 Ton*, Specac, Inglaterra, www.specac.com) foi utilizada para a obtenção dos comprimidos de coque de petróleo, tendo sido utilizada uma punção de 13 mm de espessura e corpo de aço de 13 mm de diâmetro, operando à pressão máxima de 5 toneladas.

Adicionalmente, para a caracterização das amostras, foi utilizado um titulador automático Metrohm (modelo Titrand 836, Metrohm, Suíça, www.metrohm.com) equipado com eletrodo indicador de Pt (Metrohm) para a determinação do teor de água por titulação (Karl Fischer).

Para a determinação do pH foi utilizado um potenciômetro digital (modelo 781 pH/Ion Meter, Metrohm, Suíça, www.metrohm.com), equipado com eletrodo de vidro combinado (Metrohm) e com sensor de temperatura. Para a medida da temperatura no procedimento da combustão foi utilizado um pirômetro óptico (Ultimax[®] Infrared Thermometer, modelo UX-20/600 ~3000 °C, Iacon, USA, ircon.com).

3.2. REAGENTES

A água utilizada nos procedimentos desenvolvidos neste trabalho foi previamente destilada e deionizada, em uma coluna de troca iônica convencional (condutividade máxima de $0,6 \mu\text{S cm}^{-1}$) e, posteriormente, purificada em um sistema Milli-Q® (*Milli-Q® Ultrapure Water Purification Systems, Gradient System, Millipore*, EUA, www.millipore.com), apresentando resistividade final de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. O ácido nítrico concentrado P.A. (Art. nº 1.00456.1000, 65%, $1,4 \text{ kg L}^{-1}$, Merck, Alemanha, www.merck.de) utilizado para a decomposição das amostras por via úmida e como solução absorvedora no procedimento da combustão, foi bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição, em sistema de destilação de quartzo (modelo duoPUR, *Subboiling Distillation System*, Milestone, Itália, www.milestonesci.com). Ácido nítrico foi utilizado, adicionalmente, na descontaminação do papel filtro, do polietileno e das cápsulas de policarbonato, utilizados no procedimento proposto de decomposição por combustão iniciada por microondas.

Uma solução de peróxido de hidrogênio P.A. (35%, $1,13 \text{ kg L}^{-1}$, Synth, Brasil, www.labsynth.com.br) foi utilizada na decomposição das amostras por via úmida e como solução absorvedora no procedimento de combustão. Carbonato de amônio P.A. (Merck, Alemanha, www.merck.de) foi utilizado para o preparo das soluções absorvedoras testadas neste trabalho. Nitrato de amônio P.A. (ACS, Merck, Brasil, www.merck.com.br) foi utilizado como iniciador de combustão, na forma de uma solução (6 mol L^{-1}), preparada a partir da dissolução do sal em água purificada. Dibenzotiofeno ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$, Merck, Alemanha, www.merck.de) foi adicionado às amostras antes do procedimento de decomposição, para os ensaios de recuperação.

Para a preparação das soluções de calibração para a determinação de enxofre por ICP OES, testes foram feitos empregando uma solução de referência Assurance® (Spex CertiPrep®, $1003 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$, em água, EUA, www.spexcsp.com) diluída em água, HNO_3 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ou em solução de carbonato de amônio. Para a determinação do teor de carbono residual nas amostras após as decomposições, ácido cítrico P.A. (Vetec, Brasil, www.vetecquimica.com.br) foi utilizado para a preparação das soluções de calibração, diluídas em água, bem como solução de referência de ítrio

Assurance[®] (Spex CertiPrep[®], 1001,5 ± 3 mg L⁻¹ em HNO₃ 0,28 mol L⁻¹, EUA, www.spexcsp.com), como padrão interno.

Nas determinações por IC, sulfato de sódio P.A. (Vetec, Brasil, www.vetecquimica.com.br) foi utilizado para a preparação das soluções de calibração, carbonato de sódio P.A. (Merck, Alemanha, www.merck.de) e bicarbonato de sódio P.A. (Merck, Alemanha, www.merck.de), foram utilizados para a preparação da fase móvel e ácido sulfúrico P.A. (Synth, 1,84 kg L⁻¹, Brasil, www.labsynth.com.br) foi utilizado na regeneração da supressora (0,05 mol L⁻¹).

Nos procedimentos de caracterização das amostras, tolueno P.A. (Vetec, 0,87 kg L⁻¹, Brasil, www.vetecquimica.com.br) e metanol P.A. (Vetec, 0,79 kg L⁻¹, Brasil, www.vetecquimica.com.br) foram utilizados na preparação do solvente para a determinação de água por titulação Karl Fischer, além de reagente para titulação Karl Fischer (Hydranal[®]-Composite 5, 1,16 kg L⁻¹, Riedel-de Haën, Alemanha, www.sigmaaldrich.com).

Oxigênio, com pureza de 99,9991% (White Martins, Brasil, www.whitemartins.com.br) foi utilizado no procedimento de combustão iniciada por microondas.

3.3. AMOSTRAS

Neste trabalho, o procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas foi aplicado para amostras de petróleo pesado (°API =11, conforme informado), resíduo de destilação a vácuo do petróleo (resíduo de vácuo, RV) e coque de petróleo, para a posterior determinação de enxofre por ICP OES. As amostras foram recebidas por doação do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES, Petrobrás) e são originadas de reservas brasileiras.

As amostras de petróleo foram armazenadas à temperatura ambiente e homogêneas em estufa a 80 °C para permitir a pesagem nos frascos de decomposição ou para a preparação das mesmas para o procedimento de decomposição por MIC. Para a decomposição do petróleo e do resíduo de vácuo por combustão, foram avaliadas diferentes formas de preparação da amostra para que esta pudesse ser colocada na base do suporte de quartzo. Dessa forma,

foram avaliados invólucros de polietileno envolvendo as amostras, bem como a colocação das mesmas em cápsulas de policarbonato. As amostras de resíduo, por sua vez, foram armazenadas à temperatura ambiente, livre de umidade e, para a manipulação, as mesmas foram aquecidas a 150 °C. No caso da amostra de coque, após secagem a 105 °C foi feita a cominuição em gral de ágata e peneiramento, para redução do tamanho de partícula a 102 µm. Para a decomposição da amostra de coque por MIC foram preparados comprimidos de 13 mm de diâmetro.

Materiais de referência certificado National Institute of Standards and Technology (NIST, EUA, www.nist.gov) NIST SRM 2718 *Green petroleum coke*, NIST 1632b *Trace elements in coal (bituminous)*, NIST 1632c *Trace elements in coal (bituminous)*, SARM 18 *Coal (Witbank)* e SARM 19 *Coal (O. F. S.)* foram decompostos por MIC.

3.3.1. Caracterização das amostras

O método potenciométrico para a determinação de água por titulação Karl Fischer foi aplicado para a amostra de petróleo, segundo a norma ASTM D 4377-00 *Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration*.¹⁴

3.4. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS

Conforme recomendação do fabricante,^{19(a)} a calibração do forno de microondas foi feita para assegurar a proximidade entre a potência efetivamente irradiada e a potência selecionada no equipamento. Assim, um béquer contendo 1000 mL de água, a qual teve sua temperatura previamente determinada, foi posicionado no centro da cavidade do forno. Através da seleção da função *power calibration* no painel de controle do equipamento, um programa de aquecimento foi simulado a uma potência de 1000 W durante 60 s. Ao término do programa, a

¹⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-00, 2000.

^{19(a)} Anton Paar GmbH, *Multiwave 3000*[®], *Microwave Sample Preparation System*; Instruction Manual, 2002.

temperatura da água foi novamente determinada e os dados obtidos foram processados pelo próprio equipamento para efetuar a calibração. Neste caso, o *software* estima a potência real irradiada e faz, automaticamente, as correções necessárias.

3.5. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO

Toda a vidraria e materiais comuns de laboratório foram lavados e descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e enxaguados com água purificada imediatamente antes do uso.

Os frascos de quartzo para decomposição, bem como os suportes de quartzo, foram descontaminados através de um programa de aquecimento no forno de microondas, constituído de uma etapa de 10 min, a 1000 W de potência, seguindo-se 20 min para o arrefecimento. Ao término do programa, os frascos e os suportes foram lavados com água purificada antes do uso.

Os papéis filtro (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schuell, 589¹, 90 mm de diâmetro, Alemanha, www.s-und-s.de) utilizados na base do suporte de quartzo para a adição de NH₄NO₃ no procedimento de combustão, foram descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) durante 24 horas, lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar com filtro classe 100. Para avaliar a eficiência da descontaminação, 500 mg de papel, antes e após ter sido submetido ao procedimento descrito, foram decompostas em sistema fechado com radiação microondas, utilizando 8 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹. O programa de decomposição consistiu de uma etapa de aquecimento de 10 min até 1000 W, permanecendo por mais 10 min a 1000 W e após, um tempo de arrefecimento de 20 min. Após a decomposição, as amostras foram avolumadas a 30 mL em frascos de polipropileno e a determinação da concentração de enxofre foi feita por ICP OES.

O polietileno e as cápsulas de policarbonato (Unipeç, Inc., Estados Unidos, www.unipeç.net), utilizados para envolver as amostras para o procedimento de decomposição por MIC, foram descontaminados através de imersão em HNO₃ 10% (v/v), durante 24 horas e, após, lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar com filtro classe 100. Para a

avaliação da eficiência desse procedimento, 500 mg do polietileno ou da cápsula (antes e após serem submetidos ao procedimento de descontaminação segundo o procedimento descrito) foram submetidos à decomposição por radiação microondas com 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} . O programa utilizado para a decomposição é mostrado na Tabela 7. Ao fim do programa, as replicatas foram avolumadas a 30 mL em frascos de polipropileno com água purificada, seguindo-se a determinação da concentração de enxofre por ICP OES.

Tabela 7. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do polietileno e das cápsulas de policarbonato, antes e depois do procedimento de descontaminação.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
1	500	5	5
2	1000	10	10
3	0	-	20

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s^{-1} , temperatura máx.: 280 °C e pressão máx.: 80 bar

3.6. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

3.6.1. Decomposição por via úmida assistida por microondas

Inicialmente, as amostras foram decompostas por via úmida em um forno de microondas, de acordo com o procedimento recomendado pelo fabricante: “*Crude Oil*”, no caso do petróleo e do resíduo de vácuo e “*Petroleum Coke*”, para o coque.^{19(b)}

Desta forma, 500 mg de petróleo e/ou RV, previamente homogeneizados em estufa a 80 °C, a qual é a temperatura mínima que permite o manuseio adequado das amostras, foram transferidas para o frasco de quartzo. A seguir, foi feita a adição de 5 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e 1 mL de H_2O_2 35%. No caso do coque, seco em estufa e cominuído, 250 mg de amostra foram pesadas e transferidas ao

^{19(b)} Anton Paar GmbH, *Multiwave 3000*[®], *Microwave Sample Preparation System*, Software version v1.27-Synt, 2003.

frasco de quartzo, seguida da adição de 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e 2 mL de H_2O_2 35%. Os frascos de quartzo foram fechados, colocados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno. Após serem submetidas ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 8, as amostras foram avolumadas a 50 mL e a concentração de enxofre foi determinada por ICP OES.

Tabela 8. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque de petróleo por via úmida assistida por radiação microondas.

Amostra	Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
Petróleo pesado e resíduo de vácuo	1	400	10	10
	2	1000	10	10
	3	0	-	20
Coque de petróleo	1	1000	10	40
	2	0	-	20

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s^{-1} , temperatura máx.: 280 °C e pressão máx.: 80 bar

3.6.2. Decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)

O procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC) em sistema fechado, utilizado neste trabalho para amostras de petróleo pesado, resíduo de vácuo (RV), difere do sistema comercial apenas pela utilização de um suporte de quartzo para a amostra, desenvolvido no Laboratório de Hialotecnia da Universidade Federal de Santa Maria, (discutido no Item 2.4, *Revisão da Literatura*), conforme mostra a Figura 8. O suporte foi inserido no interior do frasco de quartzo comercial e as amostras foram posicionadas na base do suporte, embaladas em polietileno ou em cápsulas de policarbonato, no caso do petróleo e do resíduo de vácuo, ou na forma de comprimidos, no caso do coque de petróleo.

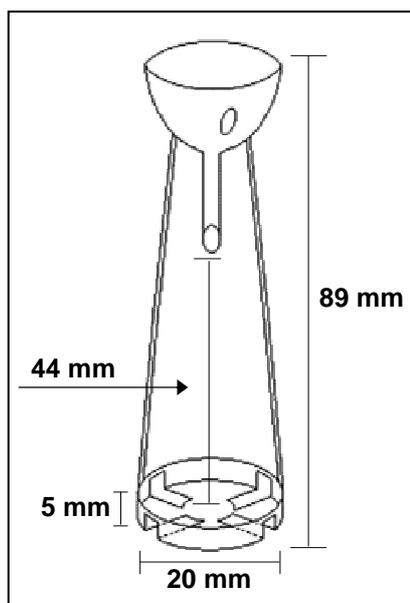


Figura 8. Suporte de quartzo utilizado no procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC) (cortesia da referência 74).

Aos frascos de quartzo, foram adicionados 6 mL da solução absorvedora, sendo este volume o mínimo recomendado pelo fabricante do forno de microondas para procedimentos de decomposição neste tipo de frasco. Um disco de papel filtro de 20 mm de diâmetro foi colocado sobre a base do suporte de quartzo, sobre o qual foram adicionados 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} , segundo a metodologia proposta na referência 42.⁴²

Para o petróleo e RV, após a homogeneização em estufa, as amostras foram pesadas sobre polietileno descontaminado e um invólucro foi obtido, permitindo a colocação das mesmas na base do suporte, sobre o disco de papel contendo NH_4NO_3 . A Figura 9 (a) mostra os invólucros das amostras de petróleo e RV. Também, a decomposição destas amostras por MIC foi avaliada em cápsulas de policarbonato, como mostrado na Figura 9 (b). O coque, por sua vez, após passar por uma etapa de secagem e cominuição, foi preparado na forma de comprimidos, conforme mostra a Figura 9 (c).

⁴² FLORES *et. al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

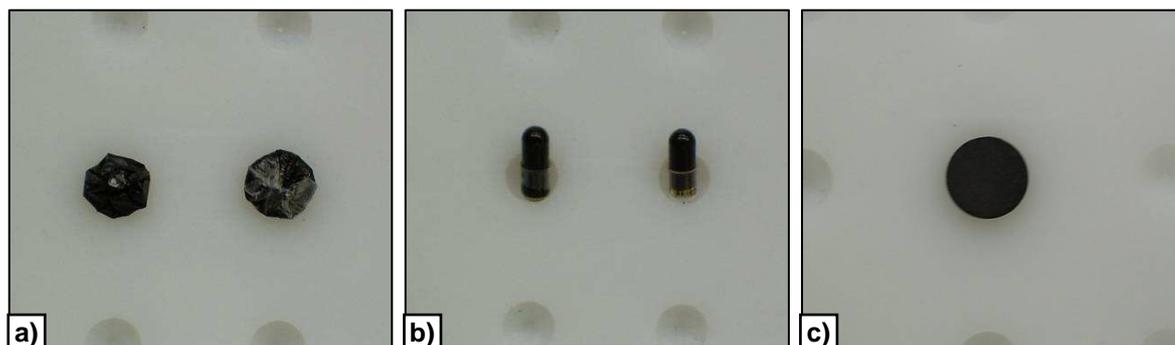


Figura 9. (a) amostras de petróleo e resíduo de vácuo, envolvidas em polietileno (b) amostras de petróleo e resíduo de vácuo em cápsula de policarbonato e (c) coque, em forma de comprimido, para a colocação na base do suporte para a decomposição por MIC.

Posteriormente, o suporte contendo o disco de papel e a amostra, foi inserido com auxílio de uma haste, no interior do frasco de quartzo (Figura 10), já contendo a solução absorvedora. Imediatamente, após o fechamento dos frascos com a tampa de PTFE, os mesmos foram fixados ao rotor. Na etapa seguinte, os frascos foram pressurizados com oxigênio (entre 15 e 30 bar), durante 1 min, através do orifício para entrada/saída de gases. Após este tempo, necessário para que seja estabelecido um equilíbrio entre a pressão interna do frasco e a pressão de interesse, as válvulas foram fechadas e o rotor levado à cavidade do forno.



Figura 10. Amostra de petróleo na base do suporte de quartzo, no interior do frasco, para a decomposição por MIC.

O programa de irradiação foi selecionado, para 1 min ou 5 min de irradiação a 1400 W. A combustão das amostras acontece ao longo do primeiro minuto de irradiação e, no caso do programa de 5 min, a combustão das amostras acontece seguida do refluxo da solução absorvedora, uma vez que a irradiação prossegue até que o tempo de 5 min seja alcançado, aquecendo a solução. Ao término do programa, as amostras permaneceram em repouso por 20 min. Quando o forno de microondas foi utilizado para o procedimento de decomposição por MIC, a taxa de aumento de pressão foi elevada para 3 bar s^{-1} (permitida na versão do *software* v1.27-SYNT). Em procedimentos de decomposição por via úmida, esse valor é de $0,8 \text{ bar s}^{-1}$, o que significa que se o aumento de pressão for superior a este valor, a irradiação é interrompida para segurança do sistema e do operador. No entanto, no procedimento de decomposição por MIC, a pressão se eleva rapidamente no momento da combustão da amostra. Assim, o valor permitido para o aumento de pressão precisa ser elevado para 3 bar s^{-1} , para que a irradiação não seja repetidamente interrompida durante o programa, impedindo que ocorra a ignição das amostras em todos os frascos. A temperatura e pressão máximas permitidas no programa foram, respectivamente, de $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 80 bar .

Após a combustão das amostras e o tempo de espera, a pressão interna dos frascos foi aliviada, lentamente, e a válvula de escape dos gases foi, novamente, fechada para agitação suave e manual dos frascos, completando a absorção do analito e a limpeza das paredes do frasco e do suporte. A seguir, o conteúdo dos frascos foi transferido para frascos de polipropileno e os de quartzo foram lavados com água purificada para garantir a transferência quantitativa, até resultar em um volume final de 50 mL. Após, as concentrações de enxofre foram determinadas por ICP OES.

3.7. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS RELACIONADOS AO PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS (MIC)

3.7.1. Determinação do intervalo de tempo da combustão

Durante o procedimento da combustão, um aumento brusco na pressão do sistema, monitorada através do *software* do equipamento, é um indicativo do momento em que ocorre o início da combustão da amostra. No entanto, para monitorar o tempo de duração do processo de combustão das amostras, uma modificação foi feita na capa protetora de um dos frascos de quartzo, através da abertura de uma janela para a visualização do processo. Utilizando a função do *software* dedicada à checagem da potência, na qual os sensores de verificação da presença da capa de proteção do rotor e do posicionamento dos frascos estão inativos, foi possível visualizar o comportamento e a duração do processo de combustão. Assim, o rotor foi colocado na cavidade do forno em substituição ao béquer utilizado no procedimento de verificação da potência. Neste caso o rotor permaneceu parado, permitindo que o frasco contendo a amostra, inserido na capa de proteção com a janela de visualização, ficasse posicionado em frente à porta do equipamento (Figura 11). A potência irradiada neste procedimento de checagem foi de 1400 W, sendo que esta irradiação foi imediatamente interrompida no momento da ignição, permitindo, enfim, a observação do início da combustão, seu desenvolvimento e término. A Figura 11 mostra as modificações efetuadas para a visualização da combustão de 300 mg de petróleo através deste procedimento.

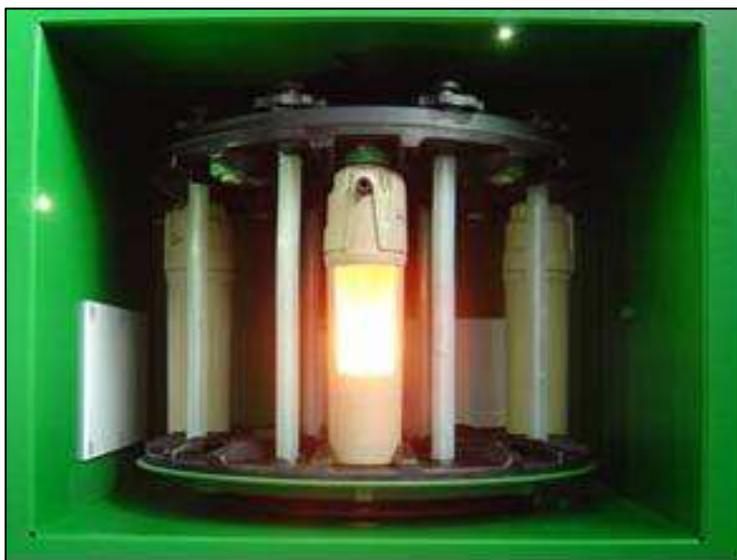


Figura 11. Visualização da combustão de 300 mg de petróleo.

3.7.2. Determinação da massa máxima de amostra

Inicialmente, para a determinação da capacidade máxima de amostra passível de ser decomposta, foi estabelecida uma correlação entre a massa de amostra submetida à decomposição e a pressão máxima apresentada no momento da combustão. Através deste acompanhamento foi possível estabelecer a capacidade máxima de amostra (entre 100 e 500 mg) que pode ser colocada no sistema, respeitando a pressão máxima permitida pelo equipamento, que é de 80 bar. Ainda, para determinar a quantidade de amostra compatível com o sistema, foi preciso visualizar o processo de combustão das amostras, como descrito no item 3.7.1, avaliando a decomposição completa do material submetido ao procedimento.

3.7.3. Determinação da pressão de oxigênio

A influência da pressão de oxigênio sobre a combustão completa das amostras, sem formação de fuligem, foi também avaliada através do procedimento de visualização descrito no item 3.7.1. Desta forma, o processo de

combustão das amostras foi avaliado em uma faixa de pressão inicial de O₂ de 15 a 30 bar e a pressão mínima necessária para que nenhum resíduo da combustão permanecesse foi estabelecida, respeitando a capacidade máxima de amostra possível de ser decomposta.

A combustão foi também avaliada para uma mesma massa de amostra, em diferentes pressões iniciais de oxigênio, acompanhando a pressão máxima atingida na combustão, bem como a variação entre a pressão inicial e a final.

3.7.4. Avaliação da solução absorvedora

A solução absorvedora adequada para a determinação quantitativa de enxofre nas amostras foi avaliada através de ensaios de recuperação. Com esta finalidade, uma quantidade conhecida de dibenzotiofeno (DBT, C₁₂H₈S) foi adicionada às amostras, no interior dos invólucros de polietileno, antes de serem submetidas à combustão. Diferentes soluções foram testadas para avaliar a recuperação quantitativa de enxofre, sendo elas: água, peróxido de hidrogênio, (0,1 a 5%), carbonato de amônio (10 a 100 mmol L⁻¹) e ácido nítrico (0,1 a 14 mol L⁻¹). Adicionalmente, o pH das soluções utilizadas foi determinado antes do procedimento de decomposição por combustão e também na solução resultante da decomposição.

3.7.5. Avaliação do intervalo de tempo do programa de irradiação

O programa de decomposição por MIC aplicado para amostras de petróleo pesado, RV e coque de petróleo foi avaliado, consistindo de 1 min ou de 5 min de irradiação microondas, a 1400 W. Quando o tempo de 1 min foi utilizado, as amostras sofreram combustão e os gases liberados foram absorvidos pela solução. Em contrapartida, o tempo de 5 min foi suficiente para que ocorresse a combustão das amostras, logo no primeiro minuto e, nos quatro minutos seguintes, o refluxo da solução absorvedora, permitindo a lavagem das paredes do frasco e do suporte de quartzo utilizados. Para avaliar o programa adequado para a decomposição das amostras, aliado à recuperação quantitativa de enxofre,

foram feitos ensaios de adição de dibenzotiofeno nas amostras submetidas à combustão.

3.7.6. Resumo do procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)

Em um procedimento de decomposição típico, a amostra na forma de comprimido (coque de petróleo) ou envolvida em filme de polietileno (petróleo pesado e RV, 400 a 500 mg) é colocada sobre um disco de papel umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} , na base do suporte de quartzo. A seguir, com auxílio de uma haste, o suporte é colocado no interior do frasco de decomposição ao qual são adicionados 6 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,05 mol L^{-1} . O frasco é fechado e colocado no rotor, onde é feita a pressurização com O_2 a 20 bar, durante 1 min. O rotor é, então, levado ao interior da cavidade do forno de microondas e submetido ao programa de irradiação a 1400 W, durante 5 min. A combustão das amostras acontece, aproximadamente, com 10 segundos de irradiação e, durante o restante do tempo, a irradiação promove o refluxo da solução absorvedora. Após, o sistema permanece no forno para arrefecimento por 20 min, a pressão é lentamente aliviada, e o conteúdo dos frascos é avolumado com água a 50 mL em frascos de polipropileno. A determinação de enxofre é feita por ICP OES. Na Figura 12 é mostrado um esquema das etapas do procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC).

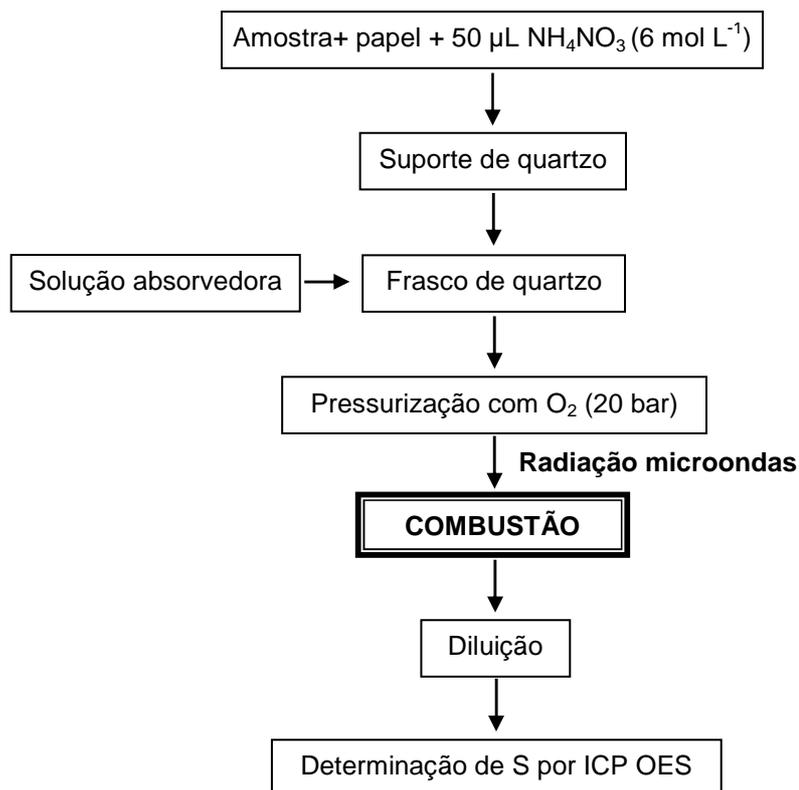


Figura 12. Esquema das etapas do procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC).

3.8. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL

A determinação do teor de carbono residual (RCC) na solução, após a decomposição por combustão, foi adaptada do procedimento descrito por Gouveia *et al.*⁴⁸ As determinações foram conduzidas em um espectrômetro de emissão óptica com vista axial (Spectro Cirox CCD, o mesmo utilizado para as demais determinações no presente trabalho). Os comprimentos de onda de emissão utilizados para a determinação de carbono foram 193,091 e 247,856 nm. Como padrão interno, ítrio foi adicionado às amostras e padrões, a uma concentração final igual a 1 mg L⁻¹, sendo este monitorado a 371,030 nm. Imediatamente antes das determinações, uma alíquota de 10 mL da amostra contendo o padrão interno, foi submetida a ultra-som por 1 min (130 W, 20 kHz, modelo VCX 130 PB, Sonics, EUA, www.sonics.biz), para a remoção do CO₂ dissolvido na solução.

⁴⁸ GOUVEIA *et. al.*; *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O conhecimento do teor de água no petróleo é importante em diversas etapas do processamento.¹⁴ No caso de emulsões de petróleos é necessário assegurar a homogeneidade e a estabilidade da amostra para todos os testes efetuados. Neste trabalho, a amostra foi homogeneizada por 30 min com aquecimento à 80 °C, com o auxílio de um agitador metálico mecânico, conforme mostra a Figura 13. Este procedimento foi previamente avaliado e esta condição foi considerada adequada para assegurar a homogeneidade e estabilidade da amostra, tendo em vista que esta é um petróleo pesado e frações voláteis não são perdidas nesta temperatura, conforme informado com base na curva de destilação.



Figura 13. Procedimento para homogeneização das amostras de petróleo.

¹⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-00, 2000.

O teor de água foi determinado pelo método potenciométrico, por titulação Karl Fischer, segundo a norma ASTM D 4377-00 (*Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration*).¹⁴ O valor encontrado para a amostra utilizada na otimização dos parâmetros estudados neste trabalho foi $9,98 \pm 0,63$ % (n=6). Cabe destacar que ao longo da execução do trabalho, não foram observados efeitos de má homogeneização da amostra que pudessem provocar dispersões elevadas nos resultados finais de concentração de enxofre.

No caso do RV, a homogeneização foi feita através do aquecimento a 150 °C, entretanto, devido à elevada viscosidade, não foi utilizado o agitador mecânico. Para o coque de petróleo, após secagem a 105 °C, foi feita a cominuição das amostras em gral de ágata e, posteriormente, o peneiramento para redução do tamanho de partícula (< 102 µm). Para as amostras de RV e coque de petróleo, o teor de água não foi determinado tendo em vista a não aplicabilidade da norma.

4.2. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS

A potência efetivamente irradiada no interior da cavidade do forno de microondas foi determinada segundo as recomendações do fabricante do equipamento (conforme descrito no item 3.4 - *Materiais e Métodos*). A potência foi calculada com base no aquecimento de uma massa de água conhecida, colocada na cavidade do forno. Como resultado, a potência real calculada foi de 1047 W, a qual corresponde a 104,7% da potência nominal selecionada para este procedimento de calibração (1000 W). As correções necessárias são feitas pelo próprio equipamento, de modo que a potência real irradiada nos procedimentos posteriores seja a mais próxima da selecionada.

¹⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-00, 2000.

4.3. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO

Para evitar possíveis contaminações no procedimento de decomposição por combustão, o papel filtro, o polietileno e as cápsulas foram descontaminados conforme os procedimentos descritos no item 3.5 - *Materiais e Métodos*. Os três materiais, antes e depois de serem submetidos ao procedimento de descontaminação, foram decompostos por via úmida assistida por microondas, utilizando 500 mg de amostra e HNO₃ concentrado. A concentração de enxofre foi determinada por ICP OES. Em todos os casos, os resultados mostraram baixa concentração de enxofre, inferior a 11,8 µg g⁻¹, tanto nos materiais descontaminados bem como naqueles não descontaminados. Dessa forma, como a concentração de enxofre é relativamente baixa em relação à concentração presente nas amostras, o procedimento de descontaminação foi adotado como uma medida preventiva, para evitar a contaminação que possa ser gerada pela manipulação das amostras e reagentes no ambiente de laboratório.

4.4. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

4.4.1. Decomposição por via úmida assistida por microondas

Com a finalidade de aplicar um procedimento para comparação com a metodologia proposta, foi feita a decomposição das amostras de petróleo e coque por via úmida, de acordo com o programa disponível no software do forno de microondas, segundo as recomendações do fabricante do equipamento (ver item 3.6.1 - *Materiais e Métodos*). Para a amostra de RV, entretanto, como não havia nenhum programa recomendado, foi aplicado o mesmo programa sugerido para a decomposição do petróleo.

Para a decomposição, as amostras de petróleo e RV foram pesadas (500 mg) e foram adicionados 5 mL de HNO₃, deixando a mistura em repouso por 3 horas. Após, foi adicionado 1 mL de H₂O₂, os frascos foram fechados e levados ao interior da cavidade do forno de microondas para a decomposição. O programa de irradiação teve duração de 60 min, incluindo 20 min para o arrefecimento. No caso da amostra de coque, foram pesados cerca de 250 mg

nos frascos de decomposição e 6 mL de HNO₃ foram adicionados. A mistura permaneceu em repouso por 3 horas e, após, os frascos foram fechados e as amostras foram decompostas. A duração do programa de irradiação foi de 70 min, também incluindo o arrefecimento.

Os digeridos finais, visualmente, não apresentavam indícios de amostra não decomposta. Os teores de carbono residual variaram de 6 a 19% (mais detalhes sobre este aspecto serão posteriormente discutidos no item 4.7 - *Determinação do teor de carbono residual*). Os resultados obtidos para a concentração de enxofre após as determinações por ICP OES são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Concentração de enxofre ($\mu\text{g g}^{-1}$) determinada nas amostras de petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque de petróleo por ICP OES, após a decomposição por via úmida assistida por microondas (n=3).

Amostra	Concentração de S ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Petróleo	4301 \pm 97
Resíduo de vácuo	9902 \pm 160
Coque	7484 \pm 312
NIST 2718*	47145 \pm 926

*Material de referência certificado, NIST 2718, *Green petroleum coke*, (S = 47030 \pm 79 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Conforme mostrado na Tabela 9, pode ser observado que a decomposição do material certificado de coque de petróleo (NIST 2718) forneceu resultados concordantes, mostrando que este procedimento pode ser utilizado para a decomposição da amostra de coque. No entanto, não estavam disponíveis materiais de referência certificados para petróleo. Ademais, tais materiais não são comercializados para amostras de RV. Os valores obtidos através da decomposição por via úmida, foram empregados nos testes subseqüentes para comparação com os resultados obtidos através da decomposição das amostras por combustão.

4.4.2. Decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)

O procedimento de decomposição utilizado neste trabalho é baseado no mesmo princípio proposto no trabalho de Barin²⁴ e aplicado comercialmente desde 2004.^{18,42} A decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC) baseia-se na combustão da amostra em sistema fechado, com o uso de frascos de quartzo pressurizados com oxigênio, sendo que a ignição acontece por ação das microondas. Foi utilizada a instrumentação comercial disponível para a decomposição por via úmida assistida por microondas, com a inserção de um suporte de quartzo que serve de base para a combustão das amostras, que também já está disponível comercialmente (como mostrado na Figura 6 - *Revisão da Literatura*).

O suporte de quartzo utilizado neste trabalho é o mesmo proposto por Mesko⁷⁴ (Figura 8-*Materiais e Métodos*). O acessório foi produzido no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria. Algumas das vantagens oferecidas pelo uso deste suporte são: o formato da parte superior (funil) que permite a lavagem efetiva da base, carreando os resíduos que porventura tenham permanecido após a combustão e a possibilidade de aplicação de uma etapa de refluxo da solução absorvedora. Ainda, a tampa do frasco, que é fabricada em PTFE, é protegida, o que impede danos na mesma em decorrência de chamas muito volumosas ou de quantidades elevadas de amostra. Ainda, a base do suporte, possui ranhuras que facilitam o contato do material com o oxigênio presente no frasco, auxiliando o processo de combustão, além de diminuir a área de contato “fria” (quartzo), evitando a formação de fuligem.

No trabalho pioneiro utilizando a decomposição por MIC,²⁴ grafite, papel, platina e outros metais foram testados como iniciadores de combustão. Contudo, foram observados problemas como a deformação dos frascos e a ocorrência de faíscas no interior da cavidade, o que fez com que o uso destes fosse abandonado. Baseado no uso de nitratos como auxiliares nos procedimentos de decomposição por via seca, uma solução de nitrato de amônio foi testada, com sucesso, como iniciador para a decomposição de papel. No presente trabalho, o

²⁴ BARIN, J. S., dissertação de mestrado, PPGCTF, Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

¹⁸ Anton Paar GmbH, <http://www.anton-paar.com>.

⁴² FLORES *et. al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

⁷⁴ MESKO, M. F., dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

iniciador de combustão utilizado foi NH_4NO_3 6 mol L^{-1} (50 μL), conforme descrito em trabalhos anteriores.^{42,75,76} A utilização de uma quantidade maior da solução do iniciador, além de não ser necessária para a combustão da amostra, pode umedecer a mesma, o que dificulta a combustão. Em contrapartida, segundo os estudos feitos pelos trabalhos iniciais^{24,74} a utilização de volumes menores implica em baixa repetibilidade do processo de combustão.

Neste trabalho, ao contrário dos anteriores, a técnica de combustão foi aplicada para amostras não-sólidas, no caso petróleo pesado e RV (com exceção de coque). Para a aplicação do sistema para a decomposição das amostras de petróleo e RV foi necessário estudar uma forma diferente para que a amostra pudesse ser colocada na base do suporte de quartzo. Para a decomposição por MIC a preparação das amostras foi feita de duas formas: em cápsulas de policarbonato e em invólucros de polietileno.

Em função de suas características, a manipulação da amostra de RV somente foi possível após seu aquecimento a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. A essa temperatura, com o auxílio de um bastão de vidro ou de uma espátula metálica, porções da amostra podem ser separadas, as quais solidificam rapidamente após a retirada da estufa. Neste caso, a combustão foi aplicada e verificou-se que a queima completa acontece, sem a permanência de resíduos ou formação de fuligem. A vantagem obtida com a combustão da amostra diretamente, é que são evitadas contaminações originadas por materiais utilizados para suportar as amostras, caso estas não permitam a formação de comprimidos.

Adicionalmente, a combustão do RV foi testada em invólucros de polietileno e nenhuma diferença de comportamento durante a combustão foi observada. No entanto, uma vez que a combustão direta, sem invólucros é possível, a utilização do polietileno é desnecessária. Quando a combustão do RV em cápsulas de policarbonato foi testada, também não foram observadas diferenças, porém, a capacidade máxima de amostra que pode ser colocada na cápsula é de 250 mg. Nesse caso, a grande dificuldade encontrada foi o preenchimento das cápsulas com a amostra, visto que esta solidifica rapidamente

⁴² FLORES *et. al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

⁷⁵ MESKO *et. al.*, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

⁷⁶ MORAES *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

²⁴ BARIN, J. S., dissertação de mestrado, PPGCTF, Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

⁷⁴ MESKO, M. F., dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

na superfície da cápsula dificultando o preenchimento da mesma. Tendo em vista a possibilidade de combustão direta das amostras de RV, sem o uso do polietileno ou da cápsula, esta alternativa foi adotada para todos os estudos posteriores.

A combustão da amostra de petróleo, contudo, foi mais difícil, visto que esta não solidifica, como no caso do RV, quando retirada da estufa. À temperatura ambiente, a amostra é altamente viscosa e somente após aquecimento a 80 °C permitiu sua manipulação. Nessa temperatura, a amostra flui permitindo sua colocação sobre um filme de polietileno, sendo moldada na forma de pequenos invólucros, que podem ser colocados na base do suporte.

A formação destes invólucros foi possível com a utilização de uma placa de polietileno confeccionada para esta finalidade, contendo orifícios para a colocação da amostra. Sobre a placa, foi colocado um filme de polietileno e a amostra aquecida foi colocada sobre o filme, em cima da placa, ocupando os orifícios. Em seguida, o invólucro foi fechado com auxílio de uma pinça metálica, o excesso de polietileno foi removido e o invólucro foi colocado na base do suporte para a decomposição por MIC. A combustão das amostras nesse formato, no entanto, não foi reprodutível. Algumas vezes a combustão acontecia sem deixar resíduos, mas em alguns casos, dependendo da maneira como ocorria a abertura do invólucro, era observada a formação de fuligem nas paredes do frasco. Desta forma, foi testado o fechamento com auxílio de uma resistência elétrica. Com esta modificação, a combustão sempre ocorria sem a formação de fuligem e os invólucros puderam ser utilizados. A determinação dos brancos no procedimento da combustão mostrou que a utilização da resistência elétrica para o fechamento dos invólucros não influenciou na concentração de enxofre. A Figura 14 mostra a seqüência para a preparação dos invólucros de polietileno envolvendo a amostra de petróleo.

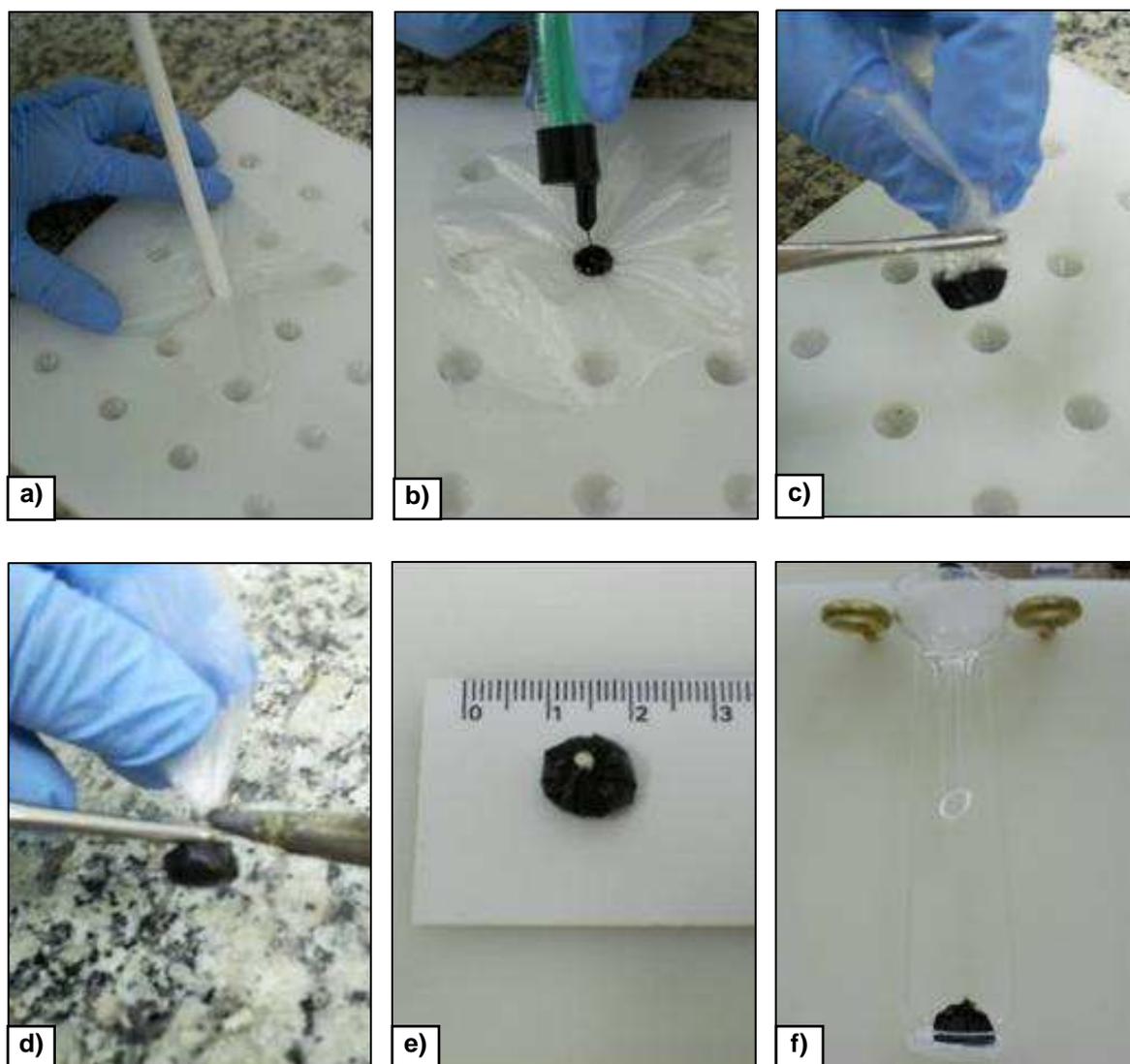


Figura 14. Seqüência para a preparação dos invólucros de polietileno envolvendo a amostra de petróleo para a decomposição por MIC, (a) a colocação do filme de polietileno sobre a placa, (b) colocação da amostra (c) fechamento do invólucro, (d) fechamento com a resistência elétrica, (e) invólucro contendo a amostra e (f) amostra de petróleo sobre a base do suporte de quartzo.

Alternativamente, a combustão das amostras de petróleo foi testada empregando-se cápsulas de policarbonato. Observou-se que este sistema também pode ser utilizado, obtendo-se queimas sem a formação de fuligem ou partículas residuais. No caso da combustão na cápsula, somente 250 mg da amostra podem ser decompostas. Dessa forma, se a concentração do elemento a ser determinado for baixa, é preferível optar pela combustão no invólucro de polietileno, que permitiu a decomposição de até 400 mg, como será discutido a

seguir. Outro aspecto importante na escolha do material utilizado para envolver as amostras é a contaminação deste em relação ao elemento de interesse. Neste caso, como nenhum dos materiais apresentou concentração significativa de enxofre ($<11,8 \mu\text{g g}^{-1}$) e a concentração nas amostras foi, em geral, superior a $4000 \mu\text{g g}^{-1}$, a combustão da amostra de petróleo pode ser feita empregando quaisquer dos materiais. Entretanto, apesar do desempenho similar dos materiais empregados, foi utilizado o filme de polietileno para os testes subseqüentes, devida à possibilidade de combustão de maior massa de amostra. Cabe salientar que, tendo em vista que os dois formatos são aplicáveis tanto para o petróleo como para o RV, a escolha de um ou outro depende, principalmente, do analito de interesse (contaminação) e de sua concentração nas amostras.

4.5. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS RELACIONADOS AO PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO

4.5.1. Determinação do intervalo de tempo da combustão

Utilizando a função do *software* dedicada à verificação da potência, na qual os sensores da presença da capa de proteção do rotor e do posicionamento dos frascos permanecem inativos, foi possível visualizar o comportamento e a duração do processo de combustão. Esta visualização, possível com as alterações descritas no item 3.7.1 - *Materiais e Métodos*, é considerada um parâmetro importante para a avaliação da combustão de uma determinada amostra. Através deste procedimento, pode ser observado o tempo em que se dá a ignição, a duração da queima, a altura das chamas, a projeção da amostra durante a combustão, a medida da temperatura desenvolvida no momento da combustão, a evolução dos gases e a absorção completa dos mesmos pela solução.

Para este procedimento, por motivo de segurança, foram utilizados, no máximo, 250 mg de amostra, uma vez que a capa de proteção não é colocada no rotor e é utilizado um frasco com uma abertura na jaqueta de proteção. Ainda através deste procedimento, foi possível determinar a temperatura máxima atingida durante o processo de combustão, com a utilização de um pirômetro

óptico. Os resultados obtidos para o tempo de ignição, a duração do processo de combustão para cada amostra e a temperatura desenvolvida durante a combustão, são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Tempo de ignição, duração das chamas e temperatura desenvolvida durante a combustão das amostras, no procedimento de decomposição por MIC*.

Amostra	Tempo de ignição (s)	Duração da combustão (s)	Temperatura (°C)
Petróleo	5 ± 2	25 ± 7	1440 ± 114
Resíduo de vácuo	5 ± 2	25 ± 3	1480 ± 70
Coque	7 ± 1	109 ± 12	1502 ± 91

* resultados obtidos para a decomposição de 250 mg de amostra, 20 bar de O₂, 6 mL de H₂O como solução absorvedora, 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹, 30 s de irradiação a 1400 W (n=4).

Conforme mostrado na Tabela 10, pode ser observado que o tempo de ignição não varia entre as amostras e que a ignição acontece, aproximadamente, após 6 s de irradiação. Para as amostras de petróleo e RV, o comportamento foi semelhante e as chamas duram cerca de 25 s. No entanto, para a amostra de coque de petróleo, a combustão dura quase 2 min. Em relação ao tempo que os vapores gerados eram absorvidos pela solução absorvedora, observou-se que, independentemente da amostra, a duração era de 7 a 10 min.

Cabe destacar ainda que, durante os procedimentos de rotina, a combustão das amostras é acompanhada de uma rápida elevação da pressão no interior do frasco, causada pela liberação dos gases da queima, o que é indicado no visor do equipamento. Isso ocorre porque no momento da combustão a taxa de elevação da pressão excedeu 3 bar s⁻¹. Como este valor é o parâmetro limite, o equipamento fornece uma mensagem de alerta informando que um dos parâmetros operacionais foi superado (nesse caso o limite de elevação da pressão), o que pode ser considerado um indicativo de que a combustão tenha ocorrido.

4.5.2. Determinação da massa máxima de amostra e da pressão de oxigênio

Um estudo foi feito para avaliar a massa de amostra que pode ser decomposta no sistema sem riscos operacionais, bem como a pressão de oxigênio necessária para a combustão completa. Dessa forma, a combustão de coque foi avaliada, variando-se a massa de amostra de 100 a 500 mg, mantendo fixa a pressão inicial de oxigênio em 20 bar. Os estudos foram feitos utilizando 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} como iniciador, 6 mL de H_2O como solução absorvedora e 1400 W de irradiação durante 60 s. A pressão foi monitorada através dos sensores do equipamento. Os resultados obtidos para a pressão máxima observada em função da massa de amostra utilizada estão mostrados no gráfico da Figura 15.

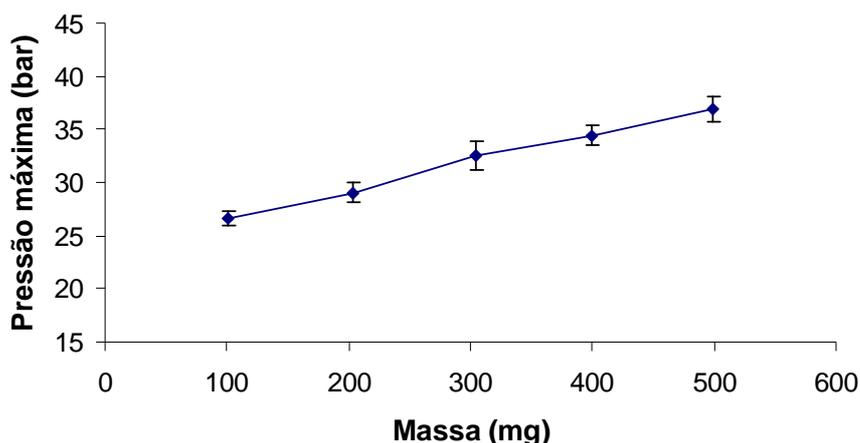


Figura 15. Pressão máxima atingida no sistema em função da massa de coque de petróleo utilizada na decomposição por MIC (n=5).

Como pode ser observado na Figura 15, para a decomposição de 500 mg de amostra de coque, a pressão máxima atingida, considerando-se a pressão inicial de 20 bar, é superior a 37 bar. Isso representa um incremento de pressão no momento da ignição de aproximadamente 17 bar (diferença entre a pressão inicial e a pressão máxima). Sob estas condições a segurança operacional do sistema é assegurada, visto que a pressão máxima atingida representa apenas 50% do limite do sistema, que é de 80 bar. A observação da combustão de 500 mg de amostra evidenciou que essa quantidade pode ser decomposta pelo

sistema sem permanência de resíduos de amostra não decomposta ou formação de fuligem.

A fim de avaliar a influência da pressão inicial de oxigênio sobre a pressão máxima atingida, verificando a quantidade de O_2 necessária para a combustão completa das amostras, foi feito um novo estudo, mantendo-se fixa a massa de amostra e variando a pressão inicial. Assim, foram decompostos 200 mg de coque de petróleo, sob pressão inicial de oxigênio de 15, 20, 25 e 30 bar, e a pressão máxima em cada caso foi observada, como mostrado no gráfico da Figura 16. Para este estudo, foram utilizados 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} como iniciador, 6 mL de H_2O como solução absorvedora e 1400 W de irradiação durante 60 s.

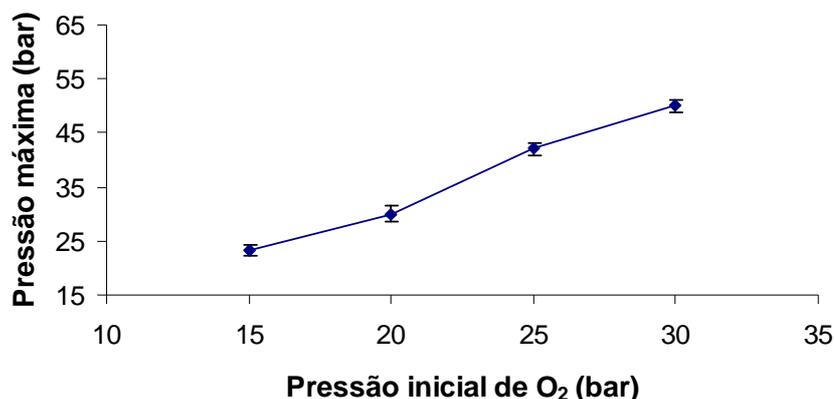


Figura 16. Pressão máxima atingida no sistema para diferentes pressões iniciais de O_2 empregadas na decomposição de coque de petróleo por MIC (n=5).

Como mostrado na Figura 16, foi observado que a pressão máxima varia linearmente com a pressão inicial, o que significa que o uso de uma pressão inicial elevada pode resultar em uma pressão máxima muito alta. Para a decomposição 200 mg de amostra e utilização de pressão inicial de 30 bar, a pressão máxima observada foi de cerca de 50 bar. Por sua vez, este valor já é considerado elevado em termos de segurança operacional, principalmente considerando-se que no procedimento da combustão esse acréscimo de pressão ocorre rapidamente, no momento da ignição da amostra. Uma vez que a combustão de 500 mg de amostra sempre ocorreu quando 20 bar de O_2 foram utilizados na etapa de pressurização, esta pressão foi adotada para todos os

procedimentos. A utilização de 15 bar de pressão inicial não foi considerada, pois, sob estas condições, a combustão completa nem sempre ocorria.

Uma tentativa de decomposição de maior massa de amostra foi testada, utilizando pressão inicial de 20 bar de O₂. Entretanto, 600 mg não foram completamente decompostas, permanecendo resíduos de queima e formação de fuligem nas paredes do frasco e na base do suporte. Então, foi testada a pressão inicial de 25 bar, o que também não foi suficiente. Além disso, nesse caso a pressão máxima atingida foi próxima de 60 bar, limitando a decomposição de maior massa de amostra. Assim, por motivo de segurança operacional, admite-se que podem ser decompostas até 500 mg de amostra.

Com base nos estudos para o coque, foi avaliada a combustão de 300 mg da amostra de petróleo e de RV, utilizando pressão inicial de O₂ a 20 bar, 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ como iniciador, 6 mL de H₂O como solução absorvedora e 1400 W de irradiação durante 30 s. Em função da massa de amostra, a combustão do petróleo foi feita em invólucros de polietileno. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 11, incluindo também os dados para a amostra de coque de petróleo.

Tabela 11. Pressão máxima observada no sistema para a combustão de petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque de petróleo, variação da pressão e tempo de ignição, para a decomposição de 300 mg de amostra (n=5).

Amostra	Pressão máxima (bar)	Variação da pressão (bar)	Tempo de ignição (s)
Petróleo	35,8 ± 1,1	15,5 ± 1,1	6 ± 2
Resíduo de vácuo	33,8 ± 2,4	14,3 ± 1,6	7 ± 1
Coque	32,5 ± 1,4	11,8 ± 0,9	7 ± 2

* resultados obtidos para a decomposição de 300 mg de amostra, 20 bar de O₂, 6 mL de H₂O como solução absorvedora, 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹, 30 s de irradiação a 1400 W (n=4).

Os resultados mostrados na Tabela 11 indicam que a pressão inicial de 20 bar pode ser utilizada, também, para a amostra de petróleo e RV, havendo semelhança entre a pressão máxima observada para as três amostras. O tempo

de ignição é semelhante nos três casos e o início da queima acontece, normalmente, entre 4 e 9 segundos. No entanto, no caso das amostras de petróleo e RV, não foi possível decompor massas de amostra superiores a 400 mg devido à altura das chamas durante a combustão que poderiam danificar a tampa de PTFE. Para estas amostras, por apresentarem uma combustão mais rápida (Tabela 10), a reação é mais violenta causando chamas mais volumosas. Como consequência de chamas muito altas, pode ocorrer a formação de fuligem quando estas tocam a superfície fria do quartzo na parte superior do suporte. Assim, com o uso de 20 bar de pressão inicial de O₂, o procedimento de decomposição por MIC permite a decomposição de até 400 mg de amostra de petróleo pesado ou de RV e 500 mg de amostra de coque de petróleo.

4.5.3. Avaliação da solução absorvedora e do intervalo de tempo do programa de irradiação

Uma vez que as condições operacionais e os aspectos relacionados ao processo de combustão foram estudados, foram feitos ensaios de recuperação para avaliar a solução absorvedora mais adequada para a determinação de enxofre nas amostras. Através destes ensaios foi avaliado também o intervalo de tempo do programa de irradiação. Neste estudo, foi avaliado o programa de 1 min, onde ocorre somente a combustão da amostra, ou de 5 min, onde a combustão ocorre logo no primeiro minuto e nos 4 min seguintes a irradiação provoca o aquecimento da solução, com consequente refluxo, que auxilia na limpeza das paredes do frasco e do suporte.

Para este estudo, a amostra de coque de petróleo foi utilizada, tendo em vista a não necessidade de etapas de aquecimento e homogeneização para sua manipulação e a facilidade de preparação dos comprimidos para os testes de recuperação de analito. Dessa forma, uma quantidade conhecida de dibenzotiofeno (C₁₂H₈S, sólido), equivalente à quantidade de enxofre presente na amostra foi adicionada em meio à amostra e o comprimido foi prensado. A escolha de dibenzotiofeno foi feita em vista de este composto ser uma das formas em que o enxofre encontra-se naturalmente presente no petróleo e em suas

frações, além de ser uma molécula relativamente mais resistente aos procedimentos de decomposição.

Foram utilizadas como solução absorvedora: H₂O, H₂O₂ (solução a 0,1, 1 e 5%, v/v), (NH₄)₂CO₃ (solução a 0,01; 0,025; 0,05 e 0,1 mol L⁻¹) e HNO₃ (solução a 0,1; 1; 7 e 14 mol L⁻¹). Em todos os ensaios de recuperação foram utilizados 300 mg de amostra, 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ para a ignição, e pressurização com O₂ a 20 bar, por 1 min. O volume de solução absorvedora utilizado em todos os ensaios, para todas as soluções, foi de 6 mL, que é o mínimo recomendado pelo fabricante do equipamento, para a utilização nos frascos de quartzo.

Para a utilização de H₂O e de H₂O₂ em diferentes concentrações como solução absorvedora, os resultados para os ensaios de recuperação para as amostras de coque de petróleo no procedimento de decomposição por MIC, sem e com refluxo, são mostrados na Figura 17.

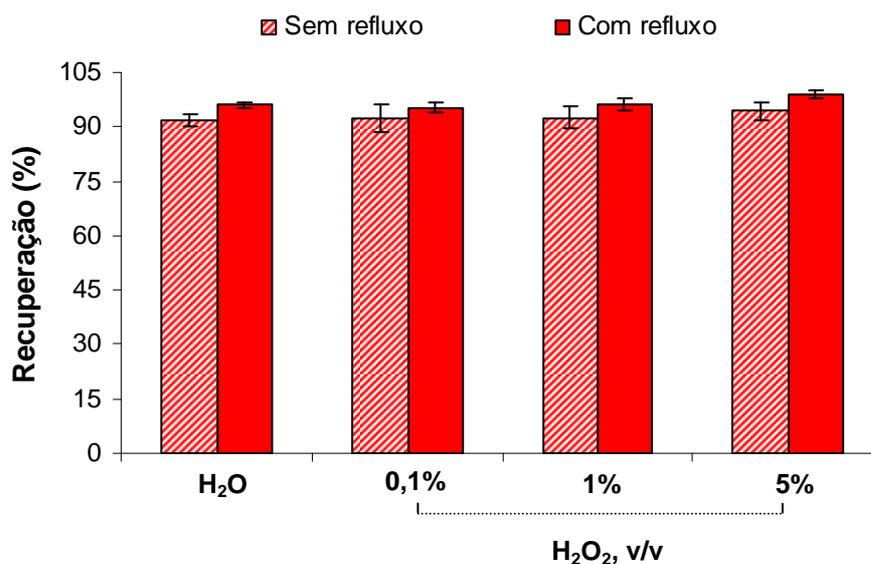


Figura 17. Recuperação de enxofre na amostra de coque de petróleo, utilizando H₂O e H₂O₂ como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3).

Como pode ser observado na Figura 17, para o procedimento utilizando H₂O como solução absorvedora, a recuperação foi 91,7 ± 1,7% para a decomposição utilizando somente a etapa de combustão, sem a etapa de refluxo. Quando a etapa de refluxo estava incluída no programa de irradiação a recuperação foi de 96,0 ± 0,7%. Na literatura são encontrados trabalhos que

utilizaram a bomba de combustão para a decomposição de amostras de carvão e que recomendam o uso de H₂O como solução absorvedora para a determinação de enxofre.^{41,46} Entretanto, no presente trabalho não foi encontrada recuperação quantitativa para a amostra de coque de petróleo, que difere das amostras de carvão principalmente na natureza dos compostos de enxofre presentes.

Para a utilização das soluções de H₂O₂ pode ser observado na Figura 17 que as recuperações variaram de 92,2 ± 3,8% a 94,3 ± 2,5% para a combustão sem refluxo, entre as três soluções testadas. Para a combustão seguida de refluxo, as recuperações ficaram entre 95,3 ± 1,5% e 96,1 ± 1,7%, para as soluções de H₂O₂ a 0,1 e 1%, respectivamente. Por sua vez, os resultados obtidos com a utilização de H₂O₂ 5% mostram recuperações quantitativas (99,1 ± 1,1%). Estes resultados estão de acordo com alguns trabalhos disponíveis na literatura, utilizando a bomba de combustão, os quais sugerem a utilização de soluções de H₂O₂, para a determinação de enxofre em combustíveis.^{41,44} Ainda, os resultados mostram que com a aplicação do refluxo as recuperações melhoram e o desvio padrão entre as replicatas diminui, possivelmente devido ao refluxo da solução que auxilia na limpeza das paredes do frasco e do suporte.

A utilização de soluções de carbonato é sugerida por alguns autores para procedimentos de decomposição por bomba de combustão,⁷⁷ bem como na norma ASTM D 129,⁸ para a determinação de enxofre em produtos de petróleo. No caso do procedimento descrito na norma, a solução absorvedora utilizada é uma solução de Na₂CO₃ 0,47 mol L⁻¹. Contudo, no presente trabalho, a não utilização de uma solução de Na₂CO₃ e sim de (NH₄)₂CO₃ é justificada pela técnica de determinação, em virtude das interferências causadas pela presença de sódio, em determinações por ICP OES. Na Figura 18 são mostrados os resultados obtidos nos ensaios de recuperação de enxofre nas amostras de coque de petróleo, para a utilização de carbonato de amônio como solução absorvedora, em diferentes concentrações, sem e com refluxo.

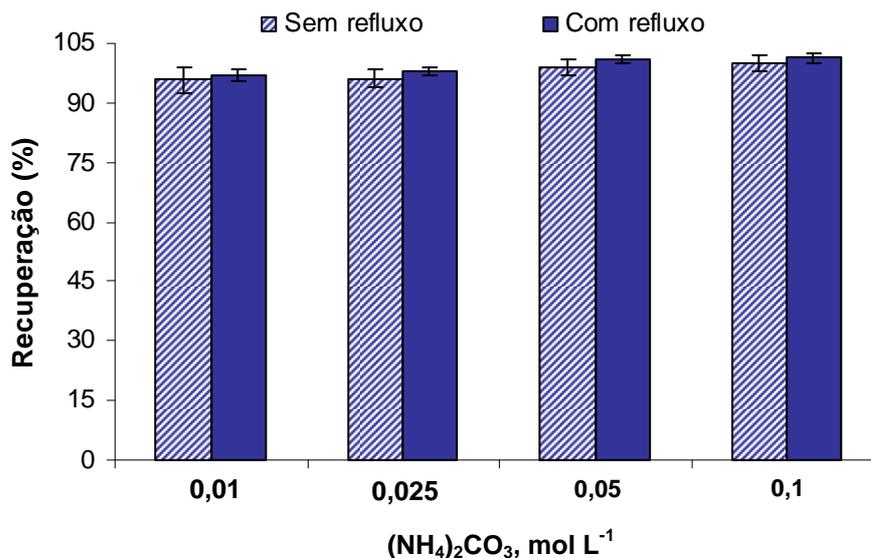


Figura 18. Recuperação de enxofre na amostra de coque de petróleo, utilizando (NH₄)₂CO₃ como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3).

Conforme mostrado na Figura 18, recuperações quantitativas foram obtidas a partir da solução a 0,05 mol L⁻¹. Os resultados obtidos para a solução de (NH₄)₂CO₃ respectivamente a 0,01 e 0,025 mol L⁻¹, sem refluxo, foram de 95,7 ± 3,1% e 96,1 ± 2,2%. Para estas concentrações, quando a etapa de refluxo foi empregada a recuperação foi de, respectivamente, 97,1 ± 1,5% e 98,0 ± 1,2%. Resultados melhores foram obtidos para a concentração a 0,05 mol L⁻¹, uma vez que a recuperação foi de 98,9 ± 2,1% para a combustão somente e de 100,9 ± 1,1% quando foi feito o refluxo da solução absorvedora. Enfim, para a solução a 0,1 mol L⁻¹, as recuperações foram de 99,9 ± 2,2% e 101,3 ± 1,2%, respectivamente para a combustão sem e com refluxo.

Soluções de HNO₃ foram também avaliadas como solução absorvedora e, com seu uso, as recuperações ficaram na faixa de 95 a 100%, como mostrado na Figura 19.

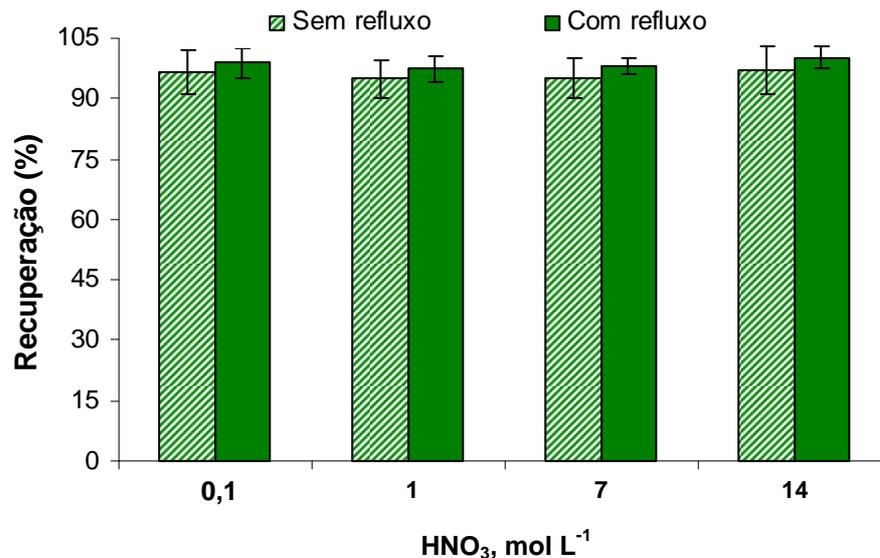


Figura 19. Recuperação de enxofre na amostra de coque de petróleo, utilizando HNO₃ como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3).

Através dos resultados mostrados na Figura 19, observa-se que sem a etapa de refluxo, os valores ficaram entre $96,5 \pm 5,4\%$ e $97,3 \pm 5,9\%$, não havendo, portanto, influência da concentração da solução. No caso da aplicação do refluxo, as recuperações variaram entre $97,5 \pm 3,2\%$ e $100,2 \pm 2,8\%$, sem relação com a concentração da solução. Como os resultados obtidos utilizando HNO₃ também foram considerados quantitativos, embora tenham demonstrado dispersão maior entre as replicatas, a utilização deste como solução absorvedora pode ser uma opção. Esse dado é de importância fundamental, principalmente, se houver interesse na determinação de outros elementos nas amostras, como por exemplo, Fe, Ni e V, uma vez que metais, normalmente, requerem uma solução absorvedora ácida. Cabe ressaltar ainda como uma vantagem, que o procedimento proposto neste trabalho é adequado à determinação, também, de outros elementos, empregando um único procedimento de decomposição e com uma técnica de determinação multielementar (no caso, ICP OES).

Uma vez avaliados os resultados dos ensaios de recuperação, na Tabela 12 são mostrados os resultados obtidos para a decomposição por MIC, do material de referência certificado NIST 2718 (*Green petroleum coke*), utilizando como solução absorvedora H₂O, H₂O₂ 5% (v/v) e (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹.

Tabela 12. Resultados obtidos para decomposição de material de referência certificado por MIC, para diferentes soluções absorvedoras, (n=3, determinações por ICP OES).

Solução absorvedora		Valor encontrado ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concordância ^b (%)
H ₂ O	sem refluxo	43109 ± 467	91,7 ± 1,0
	com refluxo	45040 ± 148	95,8 ± 0,3
H ₂ O ₂ 5%	sem refluxo	43683 ± 796	92,9 ± 1,7
	com refluxo	46596 ± 494	99,1 ± 1,1
(NH ₄) ₂ CO ₃ 0,05 mol L ⁻¹	sem refluxo	45185 ± 993	96,1 ± 2,1
	com refluxo	47090 ± 480	100,1 ± 1,2

^a resultados obtidos para a decomposição de 150 mg de amostra, 20 bar de O₂, 6 mL de solução absorvedora, 50 μL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹, ^b valor certificado = 47030 ± 79 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Os resultados mostrados na Tabela 12 demonstram que a utilização das soluções de H₂O₂ 5% e de (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ fornecem valores concordantes para a decomposição do material de referência, com a utilização da etapa adicional de refluxo, após a combustão. Tendo em vista a composição similar, com elevado teor de carbono, materiais de referência certificados de carvão foram decompostos por MIC, usando as condições otimizadas para o coque de petróleo. Os resultados obtidos para a decomposição de NIST 1632 b (*Trace elements in coal - bituminous*), NIST 1632 c (*Trace elements in coal - bituminous*), SARM 18 (*Coal - Witbank*) e SARM 19 (*Coal - O. F. S.*) são mostrados na Tabela 13. Como solução absorvedora, neste caso, foi utilizado (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ e a combustão foi feita incluindo a etapa de refluxo.

Tabela 13. Resultados obtidos para a decomposição por MIC* de materiais de referência certificados para carvão.

Material de referência	Valor certificado (%)	Valor encontrado (%)
NIST 1632 b	1,89 ± 0,06	1,87 ± 0,02
NIST 1632 c	1,46 ± 0,05	1,45 ± 0,02
SARM 18	0,56 (0,53 - 0,62)	0,56 ± 0,01
SARM 19	1,49 (1,42 - 1,55)	1,51 ± 0,02

*resultados obtidos para a decomposição de 150 mg de amostra, 20 bar de O₂, 6 mL de (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ como solução absorvedora, 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹.

Com base nos resultados obtidos para a amostra de coque de petróleo, ensaios de recuperação para as amostras de petróleo pesado e de RV foram feitos utilizando H₂O₂ 5% (v/v) e (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ como soluções absorvedora. Os valores obtidos para o coque foram utilizados como referência na escolha das soluções absorvedoras que foram testadas para as demais amostras, tendo em vista a não disponibilidade de materiais de referência certificados para petróleo e RV.

No caso da amostra de petróleo pesado, 300 mg de amostra foram decompostas em invólucros de polietileno, no interior dos quais DBT foi adicionado. Os resultados obtidos utilizando H₂O₂ 5% e (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ como solução absorvedora, sem e com refluxo são mostrados na Figura 20.

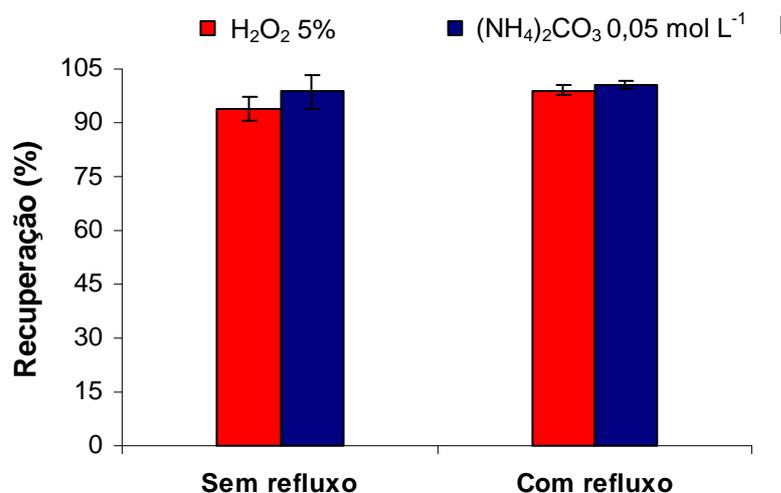


Figura 20. Recuperação de enxofre na amostra de petróleo, utilizando H₂O₂ 5% (v/v) e (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3).

Pode ser observado, através da Figura 20, que os resultados obtidos para o petróleo pesado são semelhantes aos do coque. Para a utilização da solução de H₂O₂ 5%, a recuperação foi 93,9 ± 3,4% para a combustão e 99,1 ± 1,5% para a combustão seguida de refluxo. Com o uso da solução de carbonato as recuperações foram de 98,7 ± 4,6% e 100,5 ± 1,2%, respectivamente para a combustão sem e com refluxo.

Para a amostra de RV, os ensaios de recuperação foram feitos com a adição de DBT em meio a porção da amostra que seria decomposta, logo após a retirada da estufa, antes que esta se solidificasse. Cerca de 300 mg de amostra foram decompostos por MIC, utilizando H₂O₂ 5% (v/v) e (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ como soluções absorvedoras, com e sem refluxo. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 21.

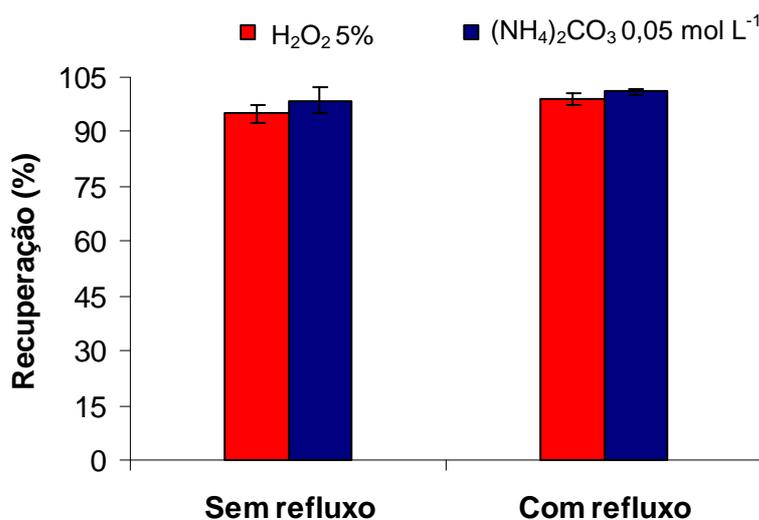


Figura 21. Recuperação de enxofre na amostra de resíduo de vácuo, utilizando H₂O₂ 5% e (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ como solução absorvedora, sem e com refluxo (n=3).

Resultados de recuperação semelhantes aos do coque e do petróleo foram também obtidos para a amostra de RV. Conforme mostra a Figura 21, as recuperações para a solução de H₂O₂ 5% foram de 95,0 ± 2,6% e de 99,2 ± 1,7%, para a combustão sem e com refluxo, respectivamente. Por sua vez, para a solução de (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ as recuperações foram de 98,6 ± 3,5% para a combustão somente e de 101,0 ± 0,9% para a combustão seguida de refluxo.

Os resultados obtidos para as três amostras evidenciaram que através do uso de H₂O₂ 5% e de (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ como soluções absorvedoras são obtidas recuperações de enxofre quantitativas. Adicionalmente, através da decomposição de CRM de coque de petróleo utilizando estas soluções, foi obtida concordância com os valores certificados. Os resultados obtidos para tais soluções concordam com procedimentos descritos na literatura para a determinação de enxofre em diferentes tipos de amostras (ver Tabela 5 - *Revisão da Literatura*) e também com a norma ASTM D 129 para a determinação de enxofre em produtos de petróleo, que faz uso da bomba de combustão para a etapa de decomposição.

Adicionalmente, o pH de todas as soluções absorvedoras testadas foi determinado antes e depois da combustão. Os resultados obtidos para a

combustão de 300 mg de coque, utilizando 6 mL da solução absorvedora e 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} , são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Determinação do pH das soluções absorvedoras, antes e após a combustão.

Solução	pH antes da combustão	pH após a combustão	
		Sem refluxo	Com refluxo
H_2O	5,64	1,63 \pm 0,13	1,40 \pm 0,05
H_2O_2 0,1%	4,72	1,65 \pm 0,10	1,66 \pm 0,05
H_2O_2 1%	4,81	1,59 \pm 0,06	1,68 \pm 0,37
H_2O_2 5%	4,20	1,54 \pm 0,11	1,43 \pm 0,11
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,01 mol L^{-1}	8,89	1,80 \pm 0,05	1,64 \pm 0,08
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,025 mol L^{-1}	8,90	6,33 \pm 0,48	2,34 \pm 0,11
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,05 mol L^{-1}	8,90	6,72 \pm 0,03	6,35 \pm 0,26
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,1 mol L^{-1}	8,95	7,28 \pm 0,11	7,00 \pm 0,04

As determinações do pH das soluções, como mostrado na Tabela 14, indicam que após a combustão o pH se torna ácido, possivelmente devido à dissolução do CO_2 gerado bem como dos vapores sulfurosos. Para a água, as soluções de peróxido e o carbonato de amônio 0,01 mol L^{-1} , o pH final foi inferior a 2, independente de ter sido feito o refluxo ou não. Especialmente no caso do $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,025 mol L^{-1} , o pH final foi de 6,33 para a combustão sem refluxo, mas quando o refluxo foi feito o pH foi reduzido para 2,34. A redução do pH neste caso pode ser atribuída ao refluxo da solução, que pode ter causado a decomposição do carbonato de amônio. Para as soluções de carbonato de amônio mais concentradas (0,05 e 0,1 mol L^{-1}) o pH final foi sempre superior a 6. As informações do pH são, de certa forma, importantes, especialmente se a determinação da concentração de enxofre após o procedimento de decomposição por MIC, for feita por cromatografia de íons, uma vez que as colunas comercialmente disponíveis usualmente apresentam faixa de trabalho de pH restritas entre 3 e 12. Nesse sentido, a utilização da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,05

mol L⁻¹, não exigiria um ajuste do pH da solução antes da medida, o que é um aspecto positivo no que diz respeito aos riscos de contaminação. Ademais, estes resultados sugerem que o procedimento pode ser proposto para a determinação de outros não metais, como os halogênios, para os quais o pH da solução apresenta maior influência.

4.6. DECOMPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS

Uma vez que os estudos de recuperação para as três amostras foram feitos, a concentração de enxofre nas amostras de petróleo pesado, RV e coque de petróleo, foi determinada por ICP OES após o procedimento de decomposição por MIC. Como solução absorvedora para o procedimento da combustão, foi utilizada solução de (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ e a combustão incluiu a etapa de refluxo de 5 min. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 15, onde são comparados com aqueles obtidos através da decomposição por via úmida (ver item 4.4.1 - *Decomposição por via úmida assistida por microondas*).

Tabela 15. Resultados obtidos para a concentração de enxofre nas amostras de petróleo pesado, RV e coque de petróleo, após a decomposição por MIC e por via úmida assistida por microondas e posterior determinação por ICP OES (n=3).

Amostra	Procedimento de decomposição	
	MIC* (µg g ⁻¹)	Via úmida (µg g ⁻¹)
Petróleo	4396 ± 123	4302 ± 107
Resíduo de vácuo	9918 ± 139	9902 ± 160
Coque	7648 ± 112	7484 ± 312

* decomposição de 300 mg de amostra, 50 µL de NH₄NO₃ como iniciador, 20 bar de O₂, 6 mL de (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ como solução absorvedora, 1400 W de irradiação por 5 min.

Como pode ser visto na Tabela 15, os resultados obtidos para as amostras são comparáveis entre os dois procedimentos de decomposição. Para a decomposição por via úmida, tem-se a desvantagem de utilizar HNO₃ concentrado, além do tempo de decomposição, que é de 60 min para as amostras de petróleo e RV e de 70 min para o coque, incluindo a etapa de arrefecimento. Por outro lado, a decomposição por MIC é mais rápida, uma vez que o programa de irradiação dura apenas 25 min (5 min de irradiação e 20 min para o arrefecimento), não faz uso de ácidos, além de ser adequada para determinação de enxofre por outras técnicas, como a cromatografia de íons.

Adicionalmente, os resultados obtidos para a concentração de enxofre por ICP OES foram comparados com os obtidos para a determinação por IC. Os resultados obtidos para as determinações de acordo com as duas técnicas, após a decomposição das amostras por MIC, são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados obtidos para a concentração de enxofre nas amostras de petróleo pesado, RV e coque de petróleo, após a decomposição por MIC e posterior determinação por ICP OES e IC (n=3).

Amostra	Técnica de determinação	
	ICP OES ($\mu\text{g g}^{-1}$)	IC ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Petróleo	4396 \pm 123	4412 \pm 80
Resíduo de vácuo	9918 \pm 139	9896 \pm 116
Coque de petróleo	7648 \pm 112	7512 \pm 102

* decomposição de 300 mg de amostra, 50 μL de NH₄NO₃ como iniciador, 6 mL de (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ como solução absorvedora, 1400 W de irradiação por 5 min.

Através dos dados mostrados na Tabela 16, constata-se que os resultados obtidos pelas duas técnicas de determinação são equivalentes, o que reduz a possibilidade de os resultados estarem sendo influenciados por possíveis interferências na etapa de determinação. Além disso, o fato de os resultados serem comparáveis mostra que o procedimento de decomposição por MIC é versátil, adequando-se a diferentes técnicas de determinação.

4.7. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL

A avaliação da eficiência de decomposição foi feita através da determinação do teor de carbono residual (RCC). As determinações foram feitas por ICP OES (ver item 3.8 - *Materiais e Métodos*), utilizando dois comprimentos de emissão do carbono, 193,091 e 247,856 nm. Como os resultados foram equivalentes para os dois comprimentos de onda, optou-se por expressar os resultados encontrados para a linha a 193,091 nm, que é a mais intensa. Para este procedimento, ítrio (1 mg L^{-1}) foi utilizado como padrão interno para minimizar possíveis interferências não espectrais, como interferências de transporte e na etapa de nebulização. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 17, para o procedimento de decomposição iniciada por microondas e para a decomposição por via úmida.

Tabela 17. Teores de carbono residual determinados por ICP OES, empregando diferentes procedimentos de decomposição das amostras de petróleo pesado, RV e coque de petróleo (n=3).

Amostra	Teor de carbono residual (%)	
	MIC*	Via úmida
Petróleo	< 0,61	6 - 8
Resíduo de vácuo	< 0,61	17 - 19
Coque	< 0,61	11- 13

*decomposição de 300 mg de amostra, 50 μL de NH_4NO_3 como iniciador, 6 mL de solução absorvedora.

Os resultados mostrados na Tabela 16, para a decomposição por MIC foram determinados para os procedimentos utilizando H_2O , H_2O_2 e HNO_3 como soluções absorvedoras, para a combustão sem e com refluxo. Em todos os casos os valores foram inferiores ao limite de quantificação (0,61%). Os baixos valores de RCC para o emprego da decomposição por MIC demonstram a eficiência de tal procedimento para a decomposição das amostras de petróleo, RV e coque, que são amostras de matriz complexa e elevado teor de carbono em sua

constituição. O teor de carbono residual do procedimento de decomposição por MIC é comparável aos valores dos procedimentos clássicos de decomposição por via seca. Para os procedimentos de decomposição por via úmida, é importante destacar que os valores para carbono residual são superiores e podem causar erros na etapa de determinação, exigindo precauções para contornar possíveis interferências.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que a técnica de combustão iniciada por microondas em sistema fechado pode ser aplicada para a decomposição de amostras de petróleo pesado (°API 11, proveniente de reservas brasileiras), resíduo da destilação a vácuo do petróleo e coque de petróleo. O procedimento mostrou-se adequado para a determinação de enxofre nas amostras por ICP OES. Cabe ressaltar que a determinação por ICP OES oferece a possibilidade de determinação de outros elementos, a partir do mesmo procedimento de decomposição, sendo necessário apenas uma otimização da solução absorvedora adequada aos analitos para o procedimento por MIC.

Ensaio mostraram recuperações quantitativas com a utilização de uma solução de H₂O₂ 5% (v/v) ou de carbonato de amônio 0,05 mol L⁻¹ como solução absorvedora, ambas com a aplicação de uma etapa adicional de refluxo após a decomposição por combustão. Ainda, foi obtida concordância superior a 99% com o valor para material de referência certificado, nestas condições. Adicionalmente, os resultados obtidos para a decomposição por combustão foram comparáveis aos obtidos por decomposição por via úmida assistida por radiação microondas em sistema fechado. Este último, no entanto, além de ser um procedimento mais demorado, resultou em teor de carbono residual elevado, além de necessitar do uso de ácido concentrado.

As amostras de coque de petróleo e resíduo de vácuo puderam ser queimadas completamente sem a necessidade de um invólucro. Entretanto, para petróleo pesado, foi necessária a preparação de invólucros contendo a amostra, em filmes de polietileno, para auxiliar na colocação e posicionamento das amostras na base do suporte. Pode-se ressaltar que, apesar da limitação da quantidade de amostra que pode ser colocada em cápsulas de policarbonato, este material pode ser também empregado como invólucro das amostras de petróleo.

O procedimento utilizado neste trabalho agrega as vantagens da decomposição por combustão através de técnicas clássicas, p.ex., a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger, com aquelas dos sistemas fechados de decomposição assistida por radiação microondas. Através do procedimento por MIC, foi possível a decomposição de até 500 mg de coque de petróleo e 400 mg de petróleo e de resíduo de vácuo, o que é uma vantagem em comparação com o frasco de Schöniger. Em comparação à bomba de combustão, a decomposição por MIC permite a aplicação de uma etapa adicional de refluxo da solução absorvedora, o que possibilita a minimização de eventuais resíduos deixados pela combustão.

O tempo de decomposição do procedimento por MIC é relativamente curto, sendo necessários apenas 25 minutos se a etapa de refluxo for aplicada após a combustão. O sistema permite a decomposição simultânea de até 8 amostras e o teor de carbono residual dos digeridos é baixo e comparável aos obtidos por decomposição por via seca. Além disso, cabe destacar que o procedimento está de acordo com as atuais tendências para decomposição de amostras, tais como o uso de mínimas quantidades de reagentes, principalmente de ácidos concentrados, rapidez, segurança, eficiência de decomposição e adequabilidade à técnica de determinação. Sob este aspecto, o procedimento mostra-se adequado à determinação de enxofre, também, por cromatografia de íons, o que é importante do ponto de vista da disponibilidade dos equipamentos nos laboratórios e do crescente interesse na determinação de não metais, principalmente os halogênios, que podem ser determinados por esta técnica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K.; Coprocessing of petroleum vacuum residue with plastics, coal, and biomass and its synergistic effects, *Energy Fuels* 21 (2007) 891-897.
2. AKAMA, Y.; NAKAI, T.; KAWAMURA, F.; Determination of sulfur in heavy oil by X-ray fluorescence spectrometry, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 303 (1980) 413-414.
3. AL-ABACHI, M. Q.; AL-DABBAGH, F. H.; SULAIMAN, S. T.; Indirect polarographic micro determination of sulphur in organic compounds, *Talanta* 27 (1980) 1077-1078.
4. AL-HAJ-IBRAHIM, H.; MORSI, B. I.; Desulfurization of petroleum coke: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1835-1840.
5. ANDERSON, R.; *Sample pretreatment and separation. Analytical chemistry by open learning*, John Wiley & Sons, New York, 1987; (a) 5-7, (b) 60-65, (c) 84, (d) 86-94, (e) 94-96, (f) 100-107.
6. ANDREW, M.; BURHOLT, I. M. V.; KERNOGHAN, N. J.; LYNCH, T. P.; MACKISON, R.; MEALOR, D.; PRICE, J. A.; CHOFIELD, P.; Simultaneous determination of sub-mg/L levels of sulphur and chlorine in liquid hydrocarbons by a coupled combustion-ion chromatography technique, *J. Chromatogr.* 640 (1993) 111-125.
7. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1266-98, *Standard test method for sulfur in petroleum products (lamp method)*, 1998.
8. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 129-00, *Standard test method for sulfur in petroleum products (general bomb method)*, 2000.
9. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1298-99, *Standard test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method*, 1999.

10. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1552-95, *Standard test method for sulfur in petroleum products (high-temperature method)*, 1995.
11. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2622-98, *Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*, 1998.
12. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, *Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants*, 1996.
13. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4294-98, *Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*, 1998.
14. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-00, *Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration*, 2000.
15. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 445-97, *Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (the calculation of dynamic viscosity)*, 1997.
16. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5453-06, *Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence*, 2003.
17. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, *Standard test method for sulfur in petroleum coke by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy*, 1999.
18. Anton Paar GmbH, <http://www.anton-paar.com>, acessado em 27/04/07.
19. Anton Paar GmbH, *Multiwave 3000[®], Microwave Sample Preparation System*; (a) Instruction Manual, Graz, Austria, 2002; (b) Software version v1.27-Synt, Graz, Austria, 2003.
20. ANTON, J. G.; MONZÓ, J.; GUIÑÓN, J. L.; Effect of elemental sulfur and mercaptans on copper strip corrosion and use of the ASTM D 130 test method, *Corrosion* 51 (1995) 558-566.
21. ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.; Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.

22. BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A.; Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel* 82 (2003) 607-631.
23. BAILEY, J. J.; GEHRING, D. G.; Determination of traces of sulfur, fluorine, and boron in organic materials by oxygen bomb combustion, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1760-1762.
24. BARIN, J. S.; Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas (PPGCTF), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.
25. BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G.; Trends in sample preparation using combustion techniques, in: ARRUDA M. A. Z.; *Trends in sample preparation*, Nova Science Publishers, Hauppauge, 2006, 73-114.
26. BARMAN, B. N.; CEBOLLA, V. L.; MEHROTRA, A. K.; MANSFIELD, C. T.; Petroleum and coal, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.
27. BARNARD, J. A.; BRADLEY, J. N.; *Flame and Combustion*, 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 1985; (a) 2-3, (b) 163, (c) 172-176.
28. BELCHER, R.; INGRAM, G.; An apparatus for the micro-determination of sulphur and halogens in organic compounds by the rapid combustion process, *Anal. Chim. Acta* 7 (1952) 319-323.
29. BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BARONI, U.; BIZZARRI, G.; Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization in a microwave oven, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 555-560.
30. BHATIA, S.; SHARMA, D. K.; Emerging role of biorefining of heavier crude oils and integration of biorefining with petroleum refineries in the future, *Pet. Sci. Technol.* 24 (2006) 1125-1159.
31. BORSZÉKI, J.; KNAPP, G.; HALMOS, P.; BARTHA, L.; Sample preparation procedure for the determination of sulphur and trace metals in oil products by the ICP with a minitorch using emulsions, *Mikrochim. Acta* 108 (1992) 157-161.

32. BOTTO, R. I.; Sample preparation for crude oil, petroleum products and polymers, in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preservation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 683-721.
33. BOULYGA, S. F.; HEILLMANN, J.; HEUMANN, K. G.; Isotope dilution ICP-MS with laser assisted sample introduction for direct determination of sulfur in petroleum products, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1808-1814.
34. CARTER, J. M.; A rapid, inexpensive coulometric determination of sulphur in petroleum products, *Analyst* 97 (1972) 929-936.
35. CHRISTENSEN, L. H.; AGERBO, A.; Determination of sulfur and heavy metals in crude oil and petroleum products by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and fundamental parameter approach, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1788-1792.
36. CHRISTOPHER, J.; PATEL, M. B.; AHMED, S.; BASU, B.; Determination of sulphur in trace levels in petroleum products by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, *Fuel* 80 (2001) 1975-1979.
37. COSTA, A. C. S.; KRUG, F. J.; Decomposição por fusão, in: KRUG, F.J., Apostila "Métodos de preparo de amostras". VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria-RS, 141-144.
38. DENOYER, E. R.; SIEGEL, L. A.; Determination of sulfur, nickel and vanadium in fuel and residual oils by X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 192 (1987) 361-366.
39. EBDON, L.; FISCHER, A. S.; BETTI, M.; LEROY, M., Detection methods for the quantitation of trace elements, in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preservation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 76-178.
40. FARROHA, S. M.; HABBOUSH, A. E.; Accuracy and sensitivity of the potentiometric determination of total sulphur in petroleum, *Analyst* 115 (1990) 57-115.
41. FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KNAPP, G.; Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - a

- brief review and recent applications, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.
42. FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G.; Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.
 43. FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G.; Verfahren und vorrichtung zum verbrennen von proben in einer sauerstoffhaltigen atmosphäre, Patent number WO 2004092722, 2004.
 44. FUNG, Y. S.; DAO, K. L.; Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography, *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.
 45. GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, 4th ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2001; (a) 22, (b) 23, (c) 37-57, (d) 67-81, (e) 93-109, (f) 175-181, (g) 189-194, (h) 215-231.
 46. GENG, W.; NAKAJIMA, T.; TAKANASHI, H.; OHKI, A.; Utilization of oxygen flask combustion method for the determination of mercury and sulfur in coal, *Fuel* (2007) (*in press*), doi:10.1016/j.fuel.2007.02.026.
 47. GLASS, J. R.; MOORE, E. J.; Automatic coulometric titrator. Application to the determination of sulfur in petroleum by high frequency combustion, *Anal. Chem.* 32 (1960) 1265-1269.
 48. GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations, *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.
 49. GRONDELLE, M. C. V.; ZEEN, P. J.; VAN DE' CRAATS, F.; The combustion-coulometric determination of sulphur in gaseous and liquid organic products, *Anal. Chim. Acta* 100 (1978) 439-450.
 50. HEILLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G.; Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave assisted digestion, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

51. HEMPEL, W. Z., Über die bestimmung des heizwerthes von brennmaterialien in calorimeter, *Ang. Chem.* 13 (1892) 393-394.
52. HOENING, M.; Dry ashing, in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preservation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 238-240.
53. HOGGAN, D.; BATTLES, W. R.; Determination of trace sulfur in light hydrocarbons by a metal oxy-hydrogen burner-quartz combustion tube technique, *Anal. Chem.* 34 (1962) 1019-1023.
54. IYENGAR, G. V.; SUBRAMANIAN, K. S.; WOITTEZ, J. R. W.; *Element analysis of biological samples: principles and practice*, CRC, Boca Raton, 1997; (a) 104-105, (b) 114-116, (c) 116-117, (d) 117-118, (e) 118-119.
55. JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C.; Corrosion and its control in petroleum refineries - a review, *Corros. Prevent. Contr.* 42 (1995) 123-131.
56. KELLY, W. R.; PAULSEN, P. J.; MURPHY, K. E.; VOCKE Jr., R. D.; CHEN, L. T.; Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.
57. KENDALL, D. S.; SCHOENWALD, S. D.; SIAO, M.; HENDRICKS, S.; The determination of sulfur and chlorine in used oil by X-ray fluorescence, ICP and ion chromatography, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 12 (1995) 373-380.
58. KHAN, Z. H.; AL-ASSI, S. H.; MADOUH, H. A.; AL-MUHAREB, E.; Compositional analysis of a vacuum residue, *Fuel Sci. Techn.* 12 (1994) 1413-1424.
59. KINGSTON, H. M.; WALTER, P. J.; The art and science of microwave sample preparation for trace and ultra trace elemental analysis, in: MONTASER, A.; *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley-VCH, New York, 2006, 35-40.
60. KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J.; *Microwave-enhanced chemistry, fundamentals. Sample preparation and applications*, American Chemical Society, Washington, 1997, 4-11.
61. KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to microwave sample preparation. Theory and practice*, American Chemical Society, Washington,

- 1988; (a) 2, (b) 7-17, (c) 25.
62. KNAPP, G., Der weg zu leistungsfähigen methoden der elementspurenanalyse in umweltproben, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219.
 63. KNAPP, G., Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 445-455.
 64. KRATOCHVIL, B.; Sampling and sample preservation for trace element analysis, in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preservation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 1.
 65. KRENGEL-ROTHENSEE, K; RICHTER, U.; HEITLAND, P.; Low level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.
 66. KRUG, F. J.; Introdução, in: KRUG, F. J.; Apostila "Métodos de preparo de amostras". VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria-RS, 1-3.
 67. LIEDERMAN, D.; GLASS, J. R.; A modified Wickbold combustion apparatus for the determination of sulfur in liquid hydrocarbons, *Microchem. J.* (1966) 211-217.
 68. MACDONALD, A. M. G.; The oxygen flask method, in: *Advances in analytical chemistry and instrumentation*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 1965, 80-81.
 69. MAGALHÃES, C. E. C.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F.J.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; Decomposição de materiais orgânicos por combustão, in: KRUG, F.J.; Apostila "Métodos de preparo de amostras". VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria-RS, 202-206.
 70. MATSUMARA, A.; KONDO, T.; SATO, S.; SAITO, I.; SOUZA, W. F.; Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1: catalytic activity of natural limonite, *Fuel* 84 (2005) 411-416.
 71. MATUSIEWICZ, H.; Wet digestion methods, in: MESTER, Z.; STURGEON,

- R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preservation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003; (a) 193-196, (b) 196-202, (c) 203-210.
72. McCORMICK, M. J.; Determination of total sulphur in fuel oils by ion chromatography, *Anal. Chim. Acta* 121 (1980) 233-238.
73. MCGILLIVRAY, R.; WOODGER, S. C.; The application of the oxygen-flask combustion technique to the determination of trace amounts of chlorine and sulphur in organic compounds, *Analyst* 91 (1966) 611-620.
74. MESKO, M. F.; Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2004.
75. MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M.; Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.
76. MORAES, D. P.; MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M.; Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.
77. MURILLO, M.; CARRIÓN, N.; CHIRINOS, J.; Determination of sulfur in crude oils and related materials with a Parr bomb digestion method and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 493-495.
78. MURILLO, M.; CHIRINOS, J.; Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 237-240.
79. NADKARNI, R. A. K.; Determination of sulfur in petroleum products and lubricants: a critical review of test performance, *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.
80. NOGUEIRA, A. R. A.; MORAES, D. P.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F.J.; KNAPP, G.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F., Decomposições assistidas por radiação microondas, in: KRUG, F.J.; Apostila "Métodos de

- preparo de amostras*". VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria-RS, 231-264.
81. OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; Measurement of the content of sulfur in gas oils using a high pressure asher, isotope dilution and thermal ionization mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.
 82. POPIEL, J. M.; Determination of sulphur content of petroleum products by modified quartz combustion tube method, *J. Inst. Petrol.* 53 (1967) 261-265.
 83. QUINN, A. M.; SIU, K. W. M.; GARDNER, G. J.; BERMAN, S. S.; Determination of heteroatoms in organic compounds by ion chromatography after Schöniger flask decomposition, *J. Chromatogr.* 370 (1986) 203-205.
 84. RAPTIS, S. E.; KNAPP, G.; SCHALK, A. P.; Novel method for the decomposition of organic and biological materials in an oxygen plasma excited at high frequency for elemental analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487.
 85. SAMPANTHAR, J. T.; XIAO, H.; DOU, J.; NAH, T. Y.; RONG, X.; KWAN, W. P.; A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. B* 63 (2006) 85-93.
 86. SCHÖNIGER, W.; Eine mikroanalytische schnellbestimmung von halogen in organischen substanzen, *Mikrochim. Acta* 43 (1955) 123-129.
 87. SCROGGINS, L. H.; Microchemical determination of sulfur by oxygen flask combustion, *J. AOAC* 56 (1973) 892-896.
 88. SIEGFRIEDT, K. K.; WIBERLEY, J. S.; MOORE, R. W.; Determination of sulfur after combustion in a small oxygen bomb: rapid titrimetric method, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1008-1011.
 89. SONG, C.; An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.
 90. SPEIGHT, J. G.; *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; (a) 1-7, (b) 16-17, (c) 25, (d) 27, (e) 40, (f) 41-45, (g) 61-82, (h) 73.

91. SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, Inc., 2002; (a) 2, (b) 34, (c) 38, (d) 43-45, (e) 51-58, (f) 351-353.
92. SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, Boca Raton, 1989; (a) 115, (b) 159-163, (c) 167-179, (d) 274, (e) 276-277, (f) 278-279, (g) 279-281, (h) 282-283.
93. TODOLI, J. L.; MERMET, J. M.; Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.
94. VISWANADHAM, P.; SMICK, D.; PISNEY, J. J.; DILWORTH, W. F.; Comparison of ion chromatography and titrimetry for determination of sulfur in fuel oils, *Anal. Chem.* 54 (1982) 2431-2433.
95. WHITE, T. T.; PENTHER, C. J.; TAIT, P. C.; BROOKS, F. R.; Automatic combustion apparatus for determination of sulfur and halogen, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1664-1668.
96. WICKBOLD, R.; Neue schnellmethode zur halogenbestimmung in organischen substanzen, *Angew. Chem.* 64 (1952) 133-135.
97. YAO, T. C.; PORSCHE, F. W.; Determination of sulfur and chlorine in petroleum liquids by X-ray fluorescence, *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.
98. ZHAO, L. Q.; CHENG, Z. M.; DING, Y.; YUAN, P. Q.; LU, S. X., YUAN, W. K.; Experimental study on vacuum residuum upgrading through pyrolysis in supercritical water, *Energy Fuels* 20 (2006) 2067-2071.