



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

**DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM
FORNO DE GRAFITE E FONTE CONTÍNUA**

Dissertação de Mestrado

Michele Stéfani Peters Enders

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2015

DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM FORNO DE GRAFITE E FONTE CONTÍNUA

por

Michele Stéfani Peters Enders

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito para obtenção do grau de
Mestra em Química.

Orientador: Dr. Edson Irineu Müller

Santa Maria, RS - Brasil
2015

**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 CLORETO EM PETRÓLEO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR
DE ALTA RESOLUÇÃO COM FORNO DE GRAFITE E
FONTE CONTÍNUA**

elaborada por

Michele Stéfani Peters Enders

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestra em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Edson Irineu Müller - Orientador (UFSM)

Dr. Julio Cezar Paz de Mattos (Polimate-SP)

Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan (UFSM)

Santa Maria, 14 de julho de 2015.

Declaração

A pesquisa descrita nesta Dissertação foi totalmente elaborada por mim e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta Dissertação não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Michele Stéfani Peters Enders

“Os químicos são uma estranha classe de mortais impelidos por um impulso quase insano da busca do prazer entre fumaça e vapores, fuligem e chamas, venenos e pobreza, no entanto, entre estas coisas diabólicas, eu pareço viver tão docemente que morreria se tivesse que trocar o meu lugar com o do rei da Pérsia.”

Johann Becher

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria pela possibilidade de execução do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. **Edson Irineu Müller**, pela amizade, exemplo profissional, orientação e por todas as contribuições ao longo do meu desenvolvimento pessoal e profissional, além do acompanhamento das atividades desempenhadas na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Júlio Cezar Paz de Mattos**, pela participação como banca examinadora e por todas as considerações para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Rodrigo Cordeiro Bolzan**, pela amizade e pelas importantes contribuições na execução e na avaliação deste trabalho, além da participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pelo exemplo profissional e pelas oportunidades disponibilizadas para o meu crescimento profissional e pessoal, dentro e fora do laboratório de pesquisa, além da amizade.

Ao **Matheus**, pelo companheirismo, carinho e cumplicidade, demonstrados em todos os momentos, além da contribuição direta na execução deste trabalho.

A todos os professores e colegas do grupo **LAQIA/CEPETRO**, pela amizade e companheirismo durante a convivência dentro e fora do laboratório, em especial à **Paola, Fábio, Sindy, Morgana, Tássia, Juliana** e **Gabrielle**, pelas sugestões e incansável ajuda para a elaboração deste trabalho

Ao **Ademir** e **Valéria** do PPGQ-UFSM, pela disposição e atenção despendidas durante a execução do trabalho.

E finalmente dedico este trabalho à minha mãe **Loiva**, meu pai **Gustav** (*in memoriam*), meu irmão **Maiquel** e minha tia **Sueli** pelo apoio incondicional e por sempre acreditarem e incentivarem minhas decisões.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvii
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 PETRÓLEO	4
2.1.1 Classificação.....	4
2.1.2 Composição	5
2.1.3 Processamento primário do petróleo	7
2.1.4 Problemas relacionados com a presença de sal e água no petróleo.....	8
2.2 DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO POR NORMAS OFICIAIS	10
2.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO	11
2.4 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO	13
2.5 DETERMINAÇÃO DE CLORO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR	14
2.5.1 Análise direta por forno de grafite	16
2.5.2 Espectrometria de absorção molecular de espécies diatômicas em fase de vapor.....	17
2.5.3 Mecanismos envolvidos na formação de moléculas diatômicas em fase vapor.....	19
2.5.4 Determinação de Cl por MAS	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24

3.1 INSTRUMENTAÇÃO	24
3.2 REAGENTES E AMOSTRAS	26
3.3 PROCEDIMENTOS.....	27
3.3.1 Determinação de Cl por HR-GF-MAS.....	27
3.3.1.1 Estudo da influência de cátions sobre o sinal de absorção molecular do AlCl, InCl e do SrCl em solução de referência.....	30
3.3.1.2 Estudo da massa de amostra	30
3.3.2 Combustão iniciada por radiação micro-ondas.....	31
3.3.3 Determinação de Cl por cromatografia de íons.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Investigações iniciais sobre a formação da molécula de AlCl	33
4.1.1 Formação da molécula de Al a partir de diferentes compostos contendo Cl	34
4.1.2 Influência da adição de Sr sobre a formação do AlCl	35
4.1.3 Influência da massa de Al na formação do AlCl.....	37
4.1.4 Influência da massa de Sr na formação do AlCl	38
4.1.5 Curvas de pirólise e vaporização para a molécula de AlCl	39
4.1.6 Espectro de absorção molecular para AlCl.....	42
4.1.7 Calibração para a determinação de cloro utilizando a molécula AlCl	45
4.1.8 Avaliação do efeito da massa de amostra	46
4.1.9 Estudo da influência de diferentes cátions sobre o sinal de absorção da molécula de AlCl	48
4.1.10 Determinação de Cl em amostras de petróleo e parâmetros de mérito da HR-GF-MAS para a molécula de AlCl	50
4.2 Investigações iniciais sobre a formação da molécula de InCl	51
4.2.1 Formação da molécula de InCl a partir de diferentes compostos contendo Cl	52
4.2.2 Influência da adição de Sr sobre a formação do InCl	53
4.2.3 Influência da massa de In na formação do InCl.....	54
4.2.4 Influência da massa de Sr na formação do InCl	55
4.2.5 Curvas de pirólise e vaporização para a molécula de InCl	56
4.2.6 Espectro de absorção molecular para InCl.....	59
4.2.7 Calibração para a determinação de Cl utilizando a molécula de InCl.....	62

4.2.8 Avaliação do efeito da massa de amostra para a molécula de InCl.....	63
4.2.9 Estudo da influência de cátions sobre o sinal de absorção molecular do InCl.....	64
4.2.10 Determinação de Cl em amostras de petróleo e parâmetros de mérito da HR-GF-MAS com InCl.....	65
4.3 Investigações iniciais sobre a formação de SrCl	66
4.3.1 Formação da molécula de SrCl a partir de diferentes compostos contendo Cl.....	69
4.3.2 Influência da adição de Sr sobre a formação do SrCl.....	70
4.3.3 Influência da massa de Sr na formação do SrCl.....	71
4.3.4 Curvas de pirólise e vaporização para a molécula de SrCl.....	72
4.3.5 Espectro de absorção molecular para SrCl.....	75
4.3.6 Calibração para a determinação de Cl utilizando a molécula de SrCl	78
4.3.7 Avaliação do efeito da massa de amostra para a molécula SrCl.....	79
4.3.8 Estudo da influência de cátions sobre o sinal de absorção molecular do SrCl	80
4.3.9 Determinação de Cl em amostras de petróleo e parâmetros de mérito da HR-GF-MAS com SrCl	81
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** (A) Espectrômetro de absorção atômica ContraAA 700; (B) pinça para a introdução da plataforma de grafite no interior do tubo de grafite e (C) plataforma de grafite.....25
- Figura 2.** Avaliação de diferentes soluções de cloreto. Solução contendo 20 ng de Cl (10 μL da solução contendo 2 mg L^{-1} de Cl), massa de Sr 20 μg , massa de Al 2 μg . Temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente ($n = 3$). Utilizando 5 pixel.....35
- Figura 3.** Avaliação da presença de Sr como modificador químico. Solução contendo 20 ng de Cl (10 μL da solução contendo Cl a 2 mg L^{-1}), massa de Sr 20 μg , massa de Al 2 μg , massa de amostra 0,6 mg (amostra D, 36,5 $\mu\text{g g}^{-1}$). Temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente ($n = 3$). Utilizando 5 pixel.....36
- Figura 4.** Avaliação da massa de Al sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AlCl. Solução contendo 20 ng de Cl (10 μL da solução contendo 2 mg L^{-1} de Cl), massa de Sr 20 μg , temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, ($n = 3$). Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.37
- Figura 5.** Avaliação da massa de Sr sobre a intensidade do sinal da molécula de AlCl. Solução contendo 50 ng de Cl (10 μL da solução contendo 5 mg L^{-1} de Cl), massa de Al 2 μg , temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente ($n = 3$). Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.....38
- Figura 6.** Curvas de pirólise e vaporização para Cl usando solução de referência aquosa (●) contendo 50 ng de Cl (10 μL de solução contendo 5 mg L^{-1} de Cl) e curvas de pirólise e vaporização usando petróleo (●) (0,8 – 1,0 mg) da amostra D (36,0 \pm 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cl) + 2 μg de Al + 20 μg de Sr. Temperatura de pirólise durante a curva de vaporização: 600 $^{\circ}\text{C}$; e temperatura de vaporização durante a

- curva de pirólise: 2300 °C. Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1,0 mg de amostra (n = 3). Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.40
- Figura 7.** Sinais de absorção molecular do AlCl obtidos para a determinação das massas características. Solução de referência contendo 10 ng de Cl. Massa de Al: 2 µg; massa de Sr: 20 µg. Massa de amostra 1,0 mg. Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2300 °C. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.42
- Figura 8.** Perfil do sinal analítico obtido para a molécula de AlCl para 10 ng de Cl a partir da solução de referência em meio aquoso (10 µL da solução contendo 1,0 mg L⁻¹ de Cl) e para a amostra de petróleo A (0,9 mg). Massa de Al: 2 µg; massa de Sr: 20 µg. Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2300 °C, (5 pixel).43
- Figura 9.** Avaliação dos sinais obtidos a partir dos modos de correção do equipamento. (A) Representa os 3 modos de correção. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. (B) Modo sem correção. (C) Modo de correção IBC. (D) Modo de correção IBCm. Os gráficos foram obtidos a partir da amostra de petróleo A (0,9 mg). Massa de Al: 2 µg; massa de Sr: 20 µg. Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2300 °C.44
- Figura 10.** Curva de calibração para a molécula de AlCl, com solução de referência aquosa. Absorvância para massas crescentes de Cl dentro da faixa linear. Reta obtida através da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados. Utilizando 5 pixel.46
- Figura 11.** Avaliação da massa de amostra de petróleo para análise por HR-GF-MAS, utilizando a amostra A. (●) Representa uma medida da amostra sólida. A linha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas verticais indicam o intervalo adequado de massa de amostra introduzido no vaporizador. Utilizando 5 pixel.48

- Figura 12.** Avaliação da influência de outros cátions sobre o sinal de absorção molecular do AlCl em solução de referência contendo 20 ng de Cl, utilizando 5 pixel, (n = 3).49
- Figura 13.** Avaliação de diferentes soluções de cloreto. Solução contendo 20 ng de Cl (10 µL da solução contendo 2 mg L⁻¹ de Cl), massa de Sr 40 µg, massa de In 2 µg, temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 °C, respectivamente (n = 3). Utilizando 5 pixel..... 53
- Figura 14.** Avaliação da presença de Sr como modificador químico. Solução contendo 20 ng de Cl (10 µL da solução contendo 2 mg L⁻¹ de Cl), massa de Sr 40 µg, massa de In 2 µg, massa de amostra 1,0 mg (Amosta A). Temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 °C, respectivamente (n = 3). Utilizando 5 pixel..... 54
- Figura 15.** Avaliação da massa de In sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do InCl. Solução contendo 20 ng de Cl (10 µL da solução contendo 2 mg L⁻¹ de Cl), massa de 40 µg de Sr, temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 °C, respectivamente (n = 3). Utilizando 5 pixel. 55
- Figura 16.** Avaliação da massa de Sr sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do InCl. Solução contendo 50 ng de Cl (10 µL da solução contendo 5 mg L⁻¹ de Cl), massa de In 2 µg, temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 °C, respectivamente (n = 3). Utilizando 5 pixel..... 56
- Figura 17.** Curvas de temperaturas de pirólise e vaporização para Cl usando solução de referência aquosa (●) contendo 50 ng de Cl (10 µL de solução contendo 5 mg L⁻¹ de Cl) e curvas de pirólise e vaporização usando amostra de petróleo A (●) (0,9 mg) + 2 µg de In + 60 µg de Sr. Temperatura de pirólise durante a curva de vaporização: 700 °C; e temperatura de vaporização durante a curva de pirólise: 2100 °C. Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1,0 mg de amostra (n = 3). Utilizando 5 pixel..... 58
- Figura 18.** Sinais de absorção molecular do InCl. Massa de In: 2 µg; massa de Sr: 60 µg; massa de amostra 1,0 mg (amostra A, 12,8 ± 1,3 µg g⁻¹ de Cl); massa de Cl: 10 ng. Temperatura de pirólise: 700 °C e temperatura de vaporização: 2000 °C. Para representar o perfil dos

- sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. Absorvância integrada para a solução de referência e para a amostra foram iguais a 0,02987 e 0,03027 s, respectivamente. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.59
- Figura 19.** Perfil do sinal analítico obtido para a molécula de InCl para 10 ng de Cl a partir da solução e referência de NaCl (10 μ L da solução contendo 1 mg L⁻¹ de Cl) e para a amostra de petróleo A. Massa de In: 2 μ g; massa de Sr: 60 μ g, massa de amostra 1,0 mg. Temperatura de pirólise: 700 °C e temperatura de vaporização: 2000 °C.60
- Figura 20.** Avaliação dos sinais obtidos a partir dos diferentes modos de correção. (A) Representação dos 3 modos de correção. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. (B) Modo sem correção. (C) Modo de correção IBC. (D) Modo de correção IBCm. Os gráficos foram obtidos a partir de 1,0 mg da amostra de petróleo A (12,8 μ g g⁻¹). Massa de In: 2 μ g; massa de Sr: 60 μ g. Temperatura de pirólise: 700 °C e temperatura de vaporização: 2000 °C.61
- Figura 21.** Curva de calibração para a molécula de InCl. Medidas dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de Cl. Reta obtida através da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados. Utilizando 5 pixel.62
- Figura 22.** Avaliação da massa de amostra utilizada para determinação de Cl. (●) Representa uma determinação para a amostra de petróleo A. A linha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas verticais indicam os limites de massa a serem utilizadas para análise de petróleo. Utilizando 5 pixel.63
- Figura 23.** Avaliação da influência de outros cátions sobre o sinal de absorção molecular do InCl em solução de referência. Solução de referência contendo 20 ng de Cl (n = 3). Utilizando 5 pixel.64
- Figura 24.** Sinais de absorção molecular do SrCl obtidos para a amostra de petróleo sem o tratamento com modificador permante e com tratamento com modificador permanente. Massa de Sr: 100 μ g,

- massa de amostra: 0,9 mg. Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2100 °C. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. 68
- Figura 25.** Avaliação de diferentes soluções de cloreto. Solução contendo 20 ng de Cl (10 µL da solução contendo Cl a 2 mg L⁻¹), massa de Sr 100 µg, temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 °C, respectivamente, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente (n = 3) . Utilizando 3 pixel. 70
- Figura 26.** Avaliação da presença de Sr como modificador químico e formador da molécula. Solução contendo 20 ng de Cl (10 µL da solução contendo Cl a 2 mg L⁻¹), massa de Sr 100 µg, massa de amostra de petróleo A 1,0 mg. Temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 °C, respectivamente, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente (n = 3). Utilizando 5 pixel. 71
- Figura 27.** Avaliação da massa de Sr sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do SrCl. Solução contendo 50 ng de Cl (10 µL da solução contendo 5 mg L⁻¹ de Cl), temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 °C, respectivamente, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente (n = 3). Utilizando 3 pixel. 72
- Figura 28.** Curvas de temperaturas de pirólise e vaporização para Cl usando solução de referência aquosa (●) contendo 50 ng de Cl (10 µL de solução contendo 5 mg L⁻¹ de Cl) e curvas de pirólise e vaporização usando petróleo A (●) (0,9 - 1,0 mg) + 60 µg de Sr. Temperatura de pirólise durante a curva de vaporização: 600 °C; e temperatura de vaporização durante a curva de pirólise : 2000 °C. Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente (n = 3). Utilizando 3 pixel. 73
- Figura 29.** Sinais de absorção molecular do SrCl obtidos para a comparação das massas características entre a amostra de petróleo A e a solução de referência de Cl contendo 20 ng. Massa de Sr: 100 µg.

- Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2000 °C, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. 74
- Figura 30.** Perfil do espectro obtido para a molécula de SrCl para 10 ng de Cl a partir de uma solução de referência de NaCl (10 µL da solução contendo 1 mg L⁻¹ de Cl) e para a amostra de petróleo A (1,0 mg). Massa de Sr: 100 µg. Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2000 °C, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente. Utilizando 3 pixel. 76
- Figura 31.** Avaliação dos sinais obtidos a partir dos modos de correção. (A) Representa os 3 modos de correção. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. (B) Modo sem correção. (C) Modo de correção IBC. (D) Modo de correção IBCm. Os gráficos foram obtidos a partir da amostra de petróleo A (1,0 mg). Massa de Sr: 100 µg. Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2000 °C, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente. Utilizando 3 pixel. 77
- Figura 32.** Curva de calibração para a molécula de SrCl, em solução de referência aquosa. Medidas dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de Cl. Reta obtida através da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados. Utilizando 5 pixel. 78
- Figura 33.** Avaliação da massa de amostra introduzida no vaporizador para determinação de Cl. (●) Representa uma medida da amostra A. A linha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas verticais indicam o intervalo adequado de massa de amostra introduzida no vaporizador. 79
- Figura 34.** Avaliação da influência de Ca, K e Mg sobre o sinal de absorção da molécula de SrCl. Solução de referência contendo 20 ng de Cl, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente (n = 3). Utilizando 3 pixel. 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação do petróleo de acordo com a densidade. Adaptado de Brasil <i>et al.</i> ¹³	5
Tabela 2.	Composição elementar média do petróleo. Adaptado de Brasil <i>et al.</i> ¹³	6
Tabela 3.	Comprimentos de onda usados para a determinação de cloreto por HR-GF-MAS.	24
Tabela 4.	Programa de temperatura para o recobrimento da plataforma com Zr.	28
Tabela 5.	Programas de aquecimento usados para a determinação de cloreto por HR-GF-MAS.	29
Tabela 6.	Determinação de Cl em petróleo pelo método de HR-GF-MAS, utilizando a molécula de AlCl e comparação com MIC-IC (n = 3).	50
Tabela 7.	Determinação de Cl em petróleo por HR-GF-MAS, utilizando a molécula de InCl e comparação com MIC-IC (n = 5).....	65
Tabela 8.	Programa de temperatura para o recobrimento da plataforma com modificador químico permanente.	67
Tabela 9.	Determinação de Cl em petróleo pelo método de HR-GF-MAS, utilizando a molécula de SrCl e comparação com MIC-IC (n = 5).....	81
Tabela 10.	Figuras de mérito das moléculas avaliadas, utilizando HR-GF-MAS.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. **AAS**, Espectrometria de absorção atômica
2. **ANOVA**, Análise de variância
3. **API**, do inglês, *American Petroleum Institute*
4. **ASTM**, do inglês, *American Society for Testing and Materials*
5. **CENPES**, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
6. **CRMs**, Materiais de referência certificados
7. **CS**, Fonte contínua
8. **DS**, Amostragem direta
9. **GFAAS**, Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
10. **HCL**, Lâmpada de cátodo oco
11. **HR**, Alta resolução
12. **IBCm**, do inglês, *Iterative background correction molecular*
13. **IC**, Cromatografia de íons
14. **ICP-OES**, Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
15. **ICP-MS**, Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
16. **LD**, Limite de detecção
17. **LQ**, Limite de quantificação
18. **M**, Elemento metálico
19. **MAS**, Espectrometria de absorção molecular
20. **MIC**, Combustão iniciada por micro-ondas
21. **MX**, Molécula diatômica
22. **MW-AE**, Extração assistida por radiação micro-ondas
23. **NIST**, do inglês, *National Institute of Standards and Technology*
24. **RSD**, Desvio padrão relativo
25. **m_o**, Massa característica

RESUMO

Título: Determinação de cloreto em petróleo por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua

Autor: Michele Stéfani Peters Enders

Orientador: Edson Irineu Müller

Neste trabalho foram propostos procedimentos para viabilizar a determinação de cloro em amostras de petróleo empregando a técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite (HR-GF-MAS). As determinações foram baseadas na medida da absorção molecular das espécies diatômicas de AlCl, InCl e SrCl, na presença de Sr como modificador químico. Foram avaliados parâmetros como as temperaturas de pirólise e vaporização; determinação das massas características para Cl a partir da análise de soluções de referência e petróleo, de forma a propor a utilização de solução de referência para posterior análise das amostras. Além disso, foi investigado o efeito da presença de modificador químico nos sinais obtidos e avaliação de parâmetros como faixa de massa de amostra, limite de detecção (LD) e faixa linear de calibração para cada uma das moléculas estudadas. Foram utilizadas as temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2300 °C para AlCl, 700 e 2000 °C para InCl e 600 e 2000 °C para SrCl, respectivamente. As análises foram feitas nos comprimentos de onda de 261,4180, 267,2181 e 635,8620 nm, para AlCl, InCl e SrCl, respectivamente. A exatidão das determinações foi avaliada a partir da análise de material de referência certificado de petróleo, contendo o valor informado para a concentração de cloro. Adicionalmente, os resultados obtidos por HR-GF-MAS foram comparados com as determinações por IC, após decomposição das amostras por MIC. Os resultados obtidos para as amostras de petróleo, considerando as três moléculas avaliadas, foram bastante concordantes com o método de comparação (MIC-IC). O melhor LD (0,47 mg kg⁻¹) e a menor massa característica (0,17 ng) foram obtidos para a molécula de SrCl. Além disso, o procedimento proposto permitiu a análise direta de petróleo, com mínima manipulação das amostras, que contribuiu para a obtenção de LDs apropriados para a determinação Cl em baixas concentrações em amostras de petróleo.

ABSTRACT

Title: Determination of chlorine in petroleum by graphite furnace continuous source high resolution molecular absorption spectrometry

Author: Michele Stéfani Peters Enders

Advisor: Edson Irineu Müller

In this work some procedures were proposed in order to enable the determination of chlorine in petroleum by using high resolution continuum source graphite furnace and molecular absorption spectrometry (HR-GF-MAS). Determinations were performed by molecular absorption measurements of diatomic AlCl, InCl and SrCl molecules, using Sr as chemical modifier. Some parameters such as pyrolysis and vaporization temperatures; Cl characteristic mass in solution and petroleum samples, in order to evaluate the possibility of calibration with aqueous standards. Moreover, the effect of chemical modifier in absorption signal; and evaluation of the sample mass range, limit of detection and calibration range for each molecule evaluated were carried out. Pyrolysis and vaporization curves were set as 600 and 2300 °C for AlCl, 700 and 2000 °C for InCl and 600 and 2000 °C for SrCl, respectively. Analyses were performed at 261,4180, 267,2181 and 635,8620 nm, for AlCl, InCl and SrCl, respectively. Accuracy was evaluated by analysis of certified reference material of petroleum, containing a non certified concentration of chlorine. In addition, the results obtained by HR-GF-MAS were compared to that obtained by IC after sample decomposition by MIC, and results obtained for petroleum samples with all the molecules evaluated were very concordant with the comparative method (MIC-IC). The better limit of detection (0.5 mg kg^{-1}) and the lower characteristic mass (0.16 ng) were obtained using SrCl molecule. The proposed procedure enables direct analysis of petroleum with minimal sample handling, contributing to suitable limit of detection for the proposed application, aiming the determination of chlorine in trace level in complex samples, such as petroleum.

1. INTRODUÇÃO

A presença de impurezas no petróleo, tais como os sedimentos, a água e os sais, encontram-se principalmente na forma de emulsão. Essas espécies, quando não são eficientemente removidas nas etapas de tratamento primário do óleo, podem causar sérios problemas na etapa de refino, como corrosão de equipamentos, incrustação em unidades trocadoras de calor e efeitos adversos na qualidade do produto final. A corrosão sempre foi um dos maiores problemas observados nas refinarias, e embora o petróleo seja predominantemente constituído por hidrocarbonetos, ele pode conter uma variedade de compostos potencialmente corrosivos, como sais de cloreto, principalmente. O teor de sal pode ser definido como a quantidade de cloreto de sódio (NaCl) presente no petróleo e derivados, por ser a espécie majoritária, e é desejável que essa concentração não exceda o limite de 5 mg kg^{-1} , o qual é estimado a partir da concentração de NaCl presente na amostra.¹

Além de procedimentos oficiais já estabelecidos para a determinação de cloro em petróleo, as técnicas espectrométricas tem sido constantemente aplicadas para essa finalidade, na busca de métodos cada vez mais eficientes, que possibilitem determinações rápidas, com o mínimo risco de contaminação e baixo consumo de reagentes.² Métodos como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) têm sido utilizados para a determinação de cloro em petróleo e derivados.³ No entanto, as técnicas instrumentais requerem, em sua maioria, que a amostra esteja na forma líquida, em um meio adequado para o sistema de introdução de soluções. Para que essa condição seja atendida, vários métodos de preparo de amostras para posterior determinação de cloro são propostos.⁴

Métodos como a fusão e a combustão por via seca são simples e de elevada eficiência de decomposição. No entanto, o sistema aberto e as elevadas temperaturas tornam esses métodos inadequados para a determinação de cloro,

¹ Morigaki, M. K., *et al.*, *Química Nova* 33 (2010) 607-612.

² Akyar, I., *Wide spectra of quality control*, 2011, 532.

³ Sanchez, R., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 88 (2013) 104-126.

⁴ Mello, P. A., *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.

devido à perdas por volatilização e contaminação pelo ambiente. Por outro lado, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) permite minimizar algumas dessas limitações, principalmente quando o analito está presente em baixas concentrações.⁵

Como alternativa aos métodos de decomposição de amostras, a análise direta empregando a amostra bruta ou submetida ao mínimo tratamento necessário, caracteriza-se pelas vantagens associadas à diminuição do tempo despendido para o preparo, assim como minimização dos riscos associados à contaminação ou perda de analitos voláteis.⁶ A determinação de cloro em amostras sólidas não envolve um procedimento simples e vários fatores devem ser considerados de modo a obter resultados confiáveis e que sejam apropriados para a finalidade da análise. Isso inclui características como volatilidade, inflamabilidade e imiscibilidade com a água. Adicionalmente, a necessidade de utilização de padrões para calibração com matriz similar às amostras e a indisponibilidade de materiais de referência certificados torna necessário a comparação dos resultados com técnicas independentes, de forma a avaliar a exatidão das determinações.

Procedimentos envolvendo a análise direta de petróleo e derivados têm sido aplicados a diferentes técnicas instrumentais.^{7,8} Nesse contexto, a técnica de GF-AAS possui algumas características que a tornam bastante adequada para procedimentos de amostragem direta, como a aplicação de um programa de aquecimento para pré-tratamento térmico da amostra, pequenas quantidades de amostra que podem ser utilizadas, boa sensibilidade e seletividade, que estão aliadas à possibilidade de utilização de modificadores químicos, possibilitando a calibração com soluções aquosas. Para a determinação de não-metals, o desenvolvimento de estudos baseados na espectrometria de absorção molecular em forno de grafite (GF-MAS) merece destaque. Por meio dessa técnica, o elemento é analisado a partir da formação de uma molécula diatômica e utilização de uma fonte de emissão de linhas (lâmpada de cátodo oco) que emita radiação no comprimento de onda de absorção da molécula.^{9,10}

Em virtude da baixa resolução dos equipamentos com fontes de linhas, que limitavam os comprimentos de onda a serem utilizados, a resolução espectral

⁵ Pereira, J. S. F., *et al.*, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.

⁶ Nomura, C. S., *et al.*, *Quimica Nova* 31 (2008) 104-113.

⁷ Bizzi, C. A., *et al.*, *Microchemical Journal* 96 (2010) 64-70.

⁸ Silva, M. M., *et al.*, *Talanta* 71 (2007) 1877-1885.

⁹ Butcher, D. J., *Analytica Chimica Acta* 804 (2013) 1-15.

¹⁰ Welz, B., *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 647 (2009) 137-148.

insuficiente e a ocorrência de interferências espectrais, foi recentemente desenvolvido um sistema de radiação com fonte contínua de alta intensidade associada a um sistema de monocromadores de alta resolução, permitindo a utilização de uma única fonte para toda a faixa espectral (180 a 900 nm).¹¹

A partir desses melhoramentos, combinados à possibilidade de empregar a técnica de HR-GF-MAS com amostragem direta, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de propor um procedimento para a determinação de cloro em petróleo em baixas concentrações, avaliando as condições para formação das moléculas diatômicas de AlCl, InCl e SrCl. Cabe destacar como principais desafios do trabalho a complexidade da amostra utilizada, visto que não há na literatura aplicações que descrevam a aplicação dessa técnica para a mesma finalidade, assim como a investigação de moléculas até então pouco estudadas, como é o caso do SrCl. Para avaliação dos procedimentos estudados, foram investigados parâmetros como faixa linear, massa de amostra, limite de detecção e exatidão, a partir da análise de material de referência certificado de petróleo e comparação com resultados obtidos por técnicas independentes.

¹¹ Resano, M., *et al.*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 88 (2013) 85-97.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PETRÓLEO

O petróleo é considerado uma mistura heterogênea de ocorrência natural, composto majoritariamente por hidrocarbonetos e compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio. Em menor quantidade, há ainda gases dissolvidos, água salgada, sedimentos e metais, como Ni e V. Os constituintes do petróleo e demais compostos presentes podem ocorrer nos estados gasosos, líquido e sólido, em proporções variáveis.¹²⁻¹⁴

2.1.1 Classificação

Existem várias formas de classificação do petróleo, no entanto, a mais importante está relacionada com a densidade, segundo o instituto *American Petroleum Institute* (API). A densidade é definida como a relação entre a massa específica do óleo a uma dada temperatura e a massa específica de um padrão a uma temperatura de referência. Existem diversos métodos utilizados na indústria do petróleo para a determinação da densidade, destacando-se o densímetro API.¹²

A partir da densidade, o petróleo pode ser denominado como extraleve, leve, médio, pesado, extrapesado e asfáltico.¹³ O °API é um dos principais parâmetros utilizados no setor petrolífero para estimar o valor comercial do petróleo, o qual é determinado pela seguinte fórmula:¹²

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

onde $d_{15,6/15,6}$ é a razão entre a densidade do óleo a 15,6 °C e a densidade da água na mesma temperatura. Quando o °API é expresso por um valor baixo, o óleo possui densidade elevada (óleo pesado) e, quando o valor obtido for alto, o petróleo possui

¹² Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th, 2006, 955.

¹³ Brasil, N. I., *et al.*, *Processamento de Petróleo e Gás*, 2011, 266.

¹⁴ ASTM D 4175-96, *Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants*, (1996).

uma menor densidade (óleo leve). Uma classificação mais detalhada pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação do petróleo de acordo com a densidade. Adaptado de Brasil *et al.*¹³

Densidade (°API)	Classificação
°API > 40	Extraleve
40 > °API > 33	Leve
33 > °API > 27	Médio
27 > °API > 19	Pesado
19 > °API > 15	Extrapesado
°API < 15	Asfáltico

Petróleos ditos pesados possuem alta viscosidade, assemelhando-se a um sólido à temperatura ambiente. Geralmente, esse tipo de petróleo contém uma maior quantidade de compostos da classe dos asfaltenos, resinas, compostos sulfurados, nitrogenados e metais.^{12,13}

A caracterização química do petróleo consiste na separação dos constituintes em classes de compostos, que abrange os grupos de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos e recebe o nome de SARA, bem como dos heteroátomos presentes, como enxofre, nitrogênio, metais e a determinação dos teores de água e sal.¹³

2.1.2 Composição

As características químicas e físicas do petróleo podem variar consideravelmente, dependendo da região de ocorrência e das condições que ele foi submetido, principalmente em relação às condições de temperatura e pressão. De forma geral, o petróleo pode apresentar variações na cor, odor e diversas outras propriedades de acordo com a sua origem. Porém, óleos provenientes de um mesmo local e extraídos sob as mesmas condições, podem apresentar variações na composição. Com relação à composição elementar do petróleo, essa variação é menor, e é exemplificada na Tabela 2.¹⁵

¹² Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th, 2006, 955.

¹³ Brasil, N. I., *et al.*, *Processamento de Petróleo e Gás*, 2011, 266.

¹⁵ Speight, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, 2001, 512.

Tabela 2. Composição elementar média do petróleo. Adaptado de Brasil *et al.*¹³

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

Em vista da constituição do petróleo ser formada basicamente por carbono e hidrogênio, a proporção entre esses dois elementos é praticamente constante para diferentes tipos de petróleo. No entanto, a presença de compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio podem comprometer a qualidade do produto final obtido no processo de refino, levando à alteração de cor ou perda de estabilidade durante o armazenamento. Desta forma, a identificação e remoção destes constituintes no petróleo resultam em produtos com maior valor agregado.¹⁵

A presença de impurezas no petróleo, como os sedimentos, a água e os sais, estão presentes principalmente na forma de emulsão. Essas espécies podem causar problemas na etapa de refino, como corrosão de equipamentos, incrustação em unidades trocadoras de calor e efeitos adversos na qualidade do produto final. Estes constituintes resultam do processo de produção do petróleo. O sedimento contido no petróleo pode possuir minerais inorgânicos provenientes da produção ou perfuração, podendo causar danos em tanques ou oleodutos utilizados para o transporte do óleo. Juntamente com o sal, estes constituintes podem aumentar o processo de corrosão e alterar a qualidade dos produtos finais. Devido aos problemas causados pela presença destes constituintes no petróleo, existem normas oficiais para sua quantificação. A determinação de água no petróleo é feita pelo método Karl Fischer (ASTM D 477)¹⁶ e o teor de sedimentos pode ser determinado pelo método de extração (ASTM D 473)¹⁷ ou por filtração (ASTM D 4807).^{15,18,19}

¹³ Brasil, N. I., *et al.*, Processamento de Petróleo e Gás, 2011, 266.

¹⁵ Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, 2001, 512.

¹⁶ ASTM D 477-00 Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration, 2000.

¹⁷ ASTM D 473-07 Standard Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method, 2007.

¹⁸ ASTM D 4807-05 Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration, 2005.

¹⁹ Djuve, J., *et al.*, *Colloid and Polymer Science* 279 (2001) 232-239.

A água contendo sais dissolvidos, assim como os sedimentos, precisa ser removida durante o processamento primário do petróleo, que consiste no primeiro conjunto de processos aplicados ao óleo logo após a sua extração do poço. Na presença da água, a viscosidade do petróleo é aumentada, tornando o fluido mais resistente ao transporte pelas tubulações, e os custos de processos são aumentados uma vez que a água é transportada juntamente com o óleo.¹⁵

2.1.3 Processamento primário do petróleo

A primeira etapa pela qual o petróleo é submetido depois que é extraído do reservatório e atinge a superfície é denominada processamento primário. O processamento primário tem por objetivo: (i) promover a separação das fases oleosa, gasosa e aquosa, nos equipamentos conhecidos como separadores; (ii) tratar a fase oleosa para a diminuição do teor de água emulsionada e dos sais nela dissolvidos; (iii) tratar a fase gasosa para a diminuição do teor de vapor de água e de outros contaminantes, se necessário; e (iv) tratar a água separada do petróleo, para descarte e/ou para reinjeção em poços de produção.¹⁵

Ao ser retirado do poço de prospecção, o petróleo possui em sua composição uma parcela de água, a qual se encontra dispersa no óleo na forma de pequenas gotículas. Isto caracteriza uma emulsão, do tipo água em óleo, que deve ser removida do óleo em equipamentos denominados tratadores de óleo. Nesses equipamentos, ocorre a adição de compostos químicos desemulsificantes, aquecimento e aplicação de campo elétrico e separação por gravidade em um reservatório de grande diâmetro, de acordo com a localização do poço de produção (em alto mar ou terrestre) e da eficiência requerida para remoção de tais contaminantes.^{15,20}

Todo o processamento empregado para a remoção de água, sais e sedimentos visa a atender aos requisitos de exportação do gás e do óleo, bem como aos requisitos de descarte da água produzida, de forma que o petróleo não contenha mais do que 1% em volume de água emulsionada. A água produzida também deve ser tratada antes de ser descartada para atender as regulamentações ambientais.²⁰

¹⁵ Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, 2001, 512.

²⁰ Gary, J. H., *et al.*, Petroleum refining - technology and economics, 5th, 2007, 441.

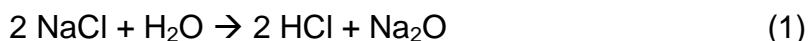
2.1.4 Problemas relacionados com a presença de sal e água no petróleo

A corrosão sempre foi um dos maiores problemas observados nas refinarias, e embora o petróleo seja predominantemente constituído por hidrocarbonetos, ele pode conter uma variedade de compostos potencialmente corrosivos, como sais de cloreto, por exemplo. Mesmo quando a concentração de sais é baixa, a influência destes não pode ser desconsiderada. O teor de sal pode ser definido como a quantidade de cloreto de sódio (NaCl) presente no petróleo e derivados, visto que essa é a principal espécie salina presente, e é desejável que essa concentração não exceda o limite de 5 mg kg^{-1} do sal.¹

A decomposição térmica de sais de cloreto depositados nas tubulações pode causar a formação de ácido clorídrico, responsável pela corrosão nos equipamentos de destilação. Desta forma, o conhecimento da quantidade de sal presente no petróleo é extremamente importante para aplicar o processo de remoção mais adequado.¹⁵

A concentração de sal no petróleo é bastante variável e resulta, principalmente, da maneira de produção do campo petrolífero. O sal presente pode estar dissolvido na água e pode ser removido através do processo de dessalgação.

A presença de água no petróleo, submetido ao aquecimento, gera vapor de água, que provoca a hidrólise dos sais presentes, formando produtos ácidos que podem causar a corrosão de equipamentos. Algumas equações de hidrólise dos sais são mostradas abaixo.¹²



Outro problema relacionado à presença de água no petróleo é a formação de depósitos salinos, os quais causam um bloqueio nas unidades trocadoras de calor. Este fenômeno dificulta o aquecimento do petróleo, reduzindo a eficiência térmica e aumentando o consumo de energia para manter o aquecimento dos fornos.²¹

¹ Morigaki, M. K., *et al.*, *Química Nova* 33 (2010) 607-612.

¹² Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th, 2006, 955.

¹⁵ Speight, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, 2001, 512.

²¹ Bryers, R. W., *Progress in Energy and Combustion Science* 22 (1996) 29-120.

A presença de compostos de enxofre junto ao ácido clorídrico pode levar à ocorrência de reações de oxirredução entre esses compostos, acentuando ainda mais o processo corrosivo. Um exemplo é a reação do íon Cl^- com o ferro dos reatores e tubulações, formando cloreto de ferro, o qual, por sua vez, reage com o gás sulfídrico para produzir sulfeto de ferro e ácido clorídrico.²²

Devido à alta corrosividade do ácido clorídrico, na maioria dos casos, torna-se necessário a injeção de compostos alcalinos, como a amônia, para evitar os prejuízos causados pela corrosão. Entretanto, quando a amônia é utilizada, esta pode reagir com o HCl, produzindo depósitos sólidos de NH_4Cl . Conseqüentemente, para minimizar esse problema, é necessário que seja feita uma lavagem com água para prevenir a formação de NH_4Cl .²³⁻²⁵

A remoção de sal é feita a partir da adição de água e aquecimento de 90 a 150 °C. Nesta etapa, o sal é dissolvido na água adicionada e após, a fase óleo e a fase água são separadas pela adição de agentes químicos que atuam para quebrar a emulsão formada ou, então, pela passagem da emulsão por um campo elétrico para promover a coalescência das gotas de água.²⁰

Tendo em vista as diversas conseqüências resultantes da presença de sais, principalmente associados ao cloreto, a determinação do teor de sal no petróleo é um parâmetro de extrema necessidade e existem normas oficiais que estabelecem procedimentos para essas determinações. Cabe destacar a norma ASTM D 6470 que propõe a extração dos sais contidos no petróleo e a subsequente determinação de cloreto por titulação potenciométrica²⁶. Além disso, há uma norma ASTM que consiste na determinação de sal a partir da resistividade elétrica do petróleo.²⁷

Com base nos problemas mencionados anteriormente, torna-se evidente a necessidade de monitorar a concentração de sal no petróleo, bem como o desenvolvimento de métodos mais rápidos e confiáveis, além da utilização de metodologias analíticas adequadas para a determinação de cloro em baixas concentrações.

²⁰ Gary, J. H., *et al.*, Petroleum refining - technology and economics, 5th, 2007, 441.

²² Farah, M. A., Petróleo e seus derivados, 2012, 261.

²³ Jayaraman, A., *et al.*, *Corrosion Prevention and Control* 42 (1995) 123-131.

²⁴ Chang, Y. N., *et al.*, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 3693-3698.

²⁵ Uusitalo, M. A., *et al.*, *Corrosion Science* 46 (2004) 1311-1331.

²⁶ ASTM D 6470-99 (reapproved 2004) Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric method), 2004.

²⁷ ASTM D 3230-99 (reapproved 2004) Standard Test Method for salts in crude oil (Electrometric method), 2004.

2.2 DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO POR NORMAS OFICIAIS

Existem algumas normas oficiais que descrevem procedimentos para a determinação de cloreto em petróleos e derivados. A metodologia mais empregada é a norma ASTM D 6470,²⁶ onde é feita a extração do sal presente no petróleo com solventes orgânicos e água. Neste método, uma massa de aproximadamente 40 g de petróleo é previamente solubilizada em xileno. A mistura é aquecida em um balão e é feita a adição de álcool etílico ou isopropílico e acetona. A seguir, a mistura é aquecida até a ebulição e, após o resfriamento, é feita a adição de água. Posteriormente, a solução é novamente aquecida por mais 15 min. Decorrido este tempo, ocorre a separação das fases, sendo que a fase aquosa é recolhida através de um dreno no balão de aquecimento. Após a separação das fases, uma alíquota de 50 mL da fase aquosa que contém o sal é retirada e é feita a adição de HNO₃. Posteriormente, a concentração de cloreto é determinada por titulação potenciométrica. O limite de detecção da técnica é de 2 mg kg⁻¹. Este método pode ser aplicado para petróleo, resíduos de destilação e óleo combustível. Contudo, a norma ASTM D 6470 apresenta uma série de problemas, principalmente relacionados com a possibilidade de contaminação durante a execução do procedimento e pelos solventes utilizados.

A outra norma recomendada para determinação de cloreto em petróleo é a ASTM D 3230,¹⁵ que estabelece que a condutividade do óleo está relacionada com a presença de sais de sódio, magnésio e cálcio, principalmente na forma de cloretos. Neste método, é utilizado um volume de 10 mL de petróleo, previamente dissolvido em 15 mL de xileno, para a determinação da condutividade. Entretanto, a condutividade é afetada pela temperatura que deve variar no máximo 3 °C em relação à temperatura verificada durante a realização da calibração do equipamento.

Desta forma, novos métodos têm sido propostos para substituir as metodologias oficiais de forma a minimizar a contaminação e melhorar os limites de detecção.

¹⁵ Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, 2001, 512.

²⁶ ASTM D 6470-99 (reapproved 2004) Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric method), 2004.

2.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO

Embora existam normas oficiais para a determinação de cloreto em petróleo, novos métodos têm sido desenvolvidos para aperfeiçoar os já existentes. Em alguns casos, o emprego de energias alternativas como radiação micro-ondas são recomendados. Esses métodos alternativos têm se mostrado apropriados, possibilitando a decomposição de matrizes complexas, como é o caso do petróleo, além de permitir a determinação de elementos em concentrações relativamente baixas, garantindo a exatidão dos resultados e contribuindo para a aplicação de procedimentos mais limpos, no que se refere ao uso de reagentes diluídos, em menor quantidade e menos tóxicos, além da redução no tempo de análise.²⁸

Além dos procedimentos oficiais, que envolvem principalmente etapas de extração do petróleo, métodos clássicos de decomposição usando forno tipo mufla e decomposição ácida têm sido propostos para o preparo desse tipo de amostra. No entanto, sabe-se que esses procedimentos não são apropriados para a determinação de cloro, principalmente em função da sua volatilidade e perda durante a etapa de decomposição. Por esse motivo, alguns métodos têm sido empregados para o tratamento de petróleo e posterior determinação de cloro, como a piroidrólise, extração assistida por micro-ondas (MW-AE) e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC).^{5,29}

A piroidrólise consiste de um sistema de aquecimento que atinge temperaturas de até 1200 °C, possibilitando a volatilização e separação de elementos voláteis da matriz da amostra, tais como boro, enxofre e halogênios, por meio da hidrólise dos mesmos, promovida na presença de vapor de água e aquecimento. Esses elementos são convertidos em seus respectivos ácidos voláteis e carregados até uma solução absorvedora com auxílio de um gás, como ar ou gás inerte, ou ainda o oxigênio, dependendo da natureza da amostra. Devido à volatilização principalmente dos elementos voláteis, a piroidrólise permite a obtenção de soluções sem a presença da matriz da amostra, o que diminui significativamente possíveis problemas de interferências na etapa de determinação.³⁰

⁵ Pereira, J. S. F., *et al.*, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.

²⁸ Krug, F. J., *Métodos de Preparo de Amostras*, 1ª Ed., 2010, 340.

²⁹ Mello, P. A., *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.

³⁰ Antes, F. G., *et al.*, *Química Nova* 33 (2010) 1130-1134.

A extração assistida por radiação micro-ondas consiste na extração do sal presente no petróleo a partir do aquecimento da água misturada a uma determinada quantidade de óleo. O principal constituinte da mistura a sofrer aquecimento pela interação com a radiação micro-ondas será a água, a qual transfere parte do calor para o petróleo. Essa transferência de calor causa a diminuição da viscosidade do óleo, favorecendo assim a migração das gotículas de água dispersas no óleo e a sua coalescência e passagem para a fase aquosa. Para este procedimento, quantidades proporcionais de água e petróleo são misturadas em frascos apropriados, os quais são fechados, fixados em um rotor e submetidos a um programa de aquecimento por micro-ondas. Dentre as vantagens deste método destaca-se a simplicidade do procedimento, a utilização de água como solução absorvedora, além de uma elevada frequência de análise.³¹

A combustão iniciada por micro-ondas possibilita a combustão de amostras com matriz orgânica, em sistemas fechados e pressurizados com oxigênio, que empregam elevada temperatura e pressão. Destaca-se a ocorrência de reações exotérmicas, emissão de luz, fenômeno de transporte de matéria, a condução de calor e a difusão das espécies químicas. Geralmente dois componentes principais estão envolvidos, o combustível e o oxidante. Os métodos de combustão normalmente envolvem a ação direta do oxigênio como o oxidante da matéria orgânica. Esse procedimento tem como uma grande vantagem a utilização do gás oxigênio, que pode apresentar pequenas quantidades de contaminantes.^{28,32}

De maneira geral, o procedimento consiste na utilização da amostra prensada ou armazenada em invólucro de polietileno, colocada em um suporte de quartzo sobre um disco de papel filtro umedecido em uma solução iniciadora de combustão (geralmente NH_4NO_3 6 mol L^{-1}). O suporte é inserido no frasco contendo uma solução absorvedora adequada, seguido do fechamento e pressurização com O_2 . Para a determinação de halogênios, geralmente são utilizadas soluções alcalinas diluídas para evitar possíveis perdas por volatilização. Dentre as vantagens deste método, cabe destacar o uso de massas de amostra relativamente elevadas, em torno de 500 mg, o uso de soluções diluídas para a absorção dos analito, compatíveis com diferentes técnicas de determinação, elevada frequência de

²⁸ Krug, F. J., Métodos de Preparo de Amostras, 1ª Ed., 2010, 340.

³¹ Matthews, R. R., *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* 13 (1921) 325-326.

³² Sanseverino, A. M., *Química Nova* 4 (2002) 660-667.

análise, uso de sistema fechado, além da possibilidade de aplicar uma etapa de refluxo.^{5,28}

2.4 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO

A escolha da técnica de determinação é fortemente dependente do tipo de preparo de amostra empregado. Uma das dificuldades encontradas para a determinação de halogênios por técnicas já bem estabelecidas, como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), refere-se à energia de ionização relativamente elevada para esses elementos, como o cloro, que o primeiro potencial de ionização é de 12,97 eV. Essa energia elevada resulta em uma baixa eficiência de ionização nos instrumentos baseados em fontes de plasma, principalmente de argônio, resultando assim em baixa sensibilidade e elevados limites de detecção. Outro aspecto a ser considerado, particularmente para cloro, é a baixa razão massa/carga e a possibilidade de formação de interferências isobáricas e poliatômicas em ICP-MS. Em relação ao uso do ICP-OES, o uso das linhas de emissão na região do ultravioleta está propenso a interferências do ar atmosférico, dependendo do sistema óptico utilizado. O comprometimento da sensibilidade resulta em limites de detecção da ordem de 1 mg L⁻¹ para as técnicas baseadas na espectrometria com plasma.²⁹

Técnicas potenciométricas também são empregadas para a determinação de cloreto, através do uso de um eletrodo sensível a este íon. Essa forma de detecção se caracteriza pelo baixo custo da instrumentação, boa sensibilidade e seletividade, contudo a seletividade é comprometida pela possibilidade de interferência de alguns íons. A medida consiste na utilização de uma membrana seletiva capaz de detectar, majoritariamente, o íon cloreto em solução. O sistema consiste em um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um eletrodo indicador, geralmente de prata, permitindo a determinação da corrente gerada no sistema em virtude da precipitação do respectivo haleto de prata. O limite de detecção é próximo a 1 mg L⁻¹ de Cl.³³

⁵ Pereira, J. S. F., *et al.*, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.

²⁸ Krug, F. J., *Métodos de Preparo de Amostras*, 1ª Ed., 2010, 340.

²⁹ Mello, P. A., *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.

³³ Skoog, D. A., *et al.*, *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª, 2002, 836.

As técnicas cromatográficas também são uma opção para a determinação de cloreto, principalmente por possuírem elevada eficiência para a separação, identificação e quantificação de diversas espécies químicas. Os procedimentos são comumente baseados na cromatografia de íons (IC), cuja separação está baseada na interação das espécies com uma fase móvel líquida e uma fase estacionária. Cada íon interage de forma distinta com ambas as fases, resultando em diferentes tempos de eluição. É possível destacar a utilização da célula de condutividade, sistema UV-Vis e espectrômetros de ICP para a detecção de halogênios. Dentre esses sistemas, a detecção por condutividade elétrica é comumente utilizada, tendo vista algumas características inerentes como sensibilidade e baixos limites de detecção, sendo da ordem de alguns $\mu\text{g L}^{-1}$ para o íon cloreto. Na determinação de cloreto por IC geralmente utiliza-se uma coluna de troca iônica com grupos de amônio quaternário suportados em material polimérico e uma pré-coluna com o mesmo material de preenchimento da coluna de troca iônica. A fase móvel é usualmente preparada a partir de uma mistura de Na_2CO_3 e NaHCO_3 .³⁴⁻³⁶

2.5 DETERMINAÇÃO DE CLORO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Os instrumentos baseados na técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), desenvolvida por Alan Walsh em 1952, são hoje largamente difundidos para a determinação de metais e alguns não-metais, porém sua aplicação para a determinação de halogênios não é comum. Isso ocorre devido ao fato de que estes elementos possuem uma elevada energia de dissociação, além de linhas de absorção situadas em comprimentos de onda abaixo de 180 nm, ou seja, fora da faixa de trabalho de um espectrômetro de absorção atômica convencional. Cabe destacar ainda que nessa região do espectro é comum a ocorrência de interferências, causadas principalmente por moléculas que se formam em baixas temperaturas e podem acabar por interferir nas medidas, como a espécie PO .³⁷

Dessa maneira, a fim de possibilitar a determinação de não-metais, na década de 70 foi desenvolvida a técnica de espectrometria de absorção molecular

³⁴ Collins, C. H., *et al.*, Fundamentos de Cromatografia, 2006, 456.

³⁵ Nunes, T. S., *et al.*, *Analytical Methods* 7 (2015) 2129-2134.

³⁶ Meyer, V. R., *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 1988, 310.

³⁷ Welz, B., *et al.*, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd, 1998, 964.

(MAS) em chama e forno grafite, a qual permite a determinação de elementos como enxofre, fósforo e halogênios. Os estudos iniciais envolvendo a MAS foram feitos por Tsunoda *et al.*³⁸ e Dittrich,³⁹ onde inicialmente foram empregados espectrômetros de absorção atômica de baixa resolução e com fonte de linhas (lâmpadas de cátodo oco) para essa finalidade.^{38,40,41}

Dentre as fontes de excitação utilizadas na MAS, podem ser utilizadas lâmpadas de cátodo oco (HCL) de certos elementos metálicos com linhas de emissão específicas ou fontes de radiação contínua, como as lâmpadas de arco de deutério (D₂) e de xenônio (Xe) de alta pressão, sendo que esta última permite seu uso em uma ampla faixa de comprimentos de onda, desde o 180 até 900 nm. Todavia, existem moléculas diatômicas formadas por metais e halogênios que possuem espectros complexos de absorção molecular com estruturas muito estreitas, localizadas na região do visível e ultravioleta. Essas linhas de absorção têm largura na faixa de 2 pm e não são separadas por monocromadores de baixa resolução.^{42,43}

Recentemente, com o advento de espectrômetros de absorção atômica de alta resolução, utilizando lâmpadas de arco curto de Xe que geram uma intensa fonte de radiação contínua, foi possível a aplicação desta técnica para a determinação de inúmeras moléculas. Os espectrômetros de alta resolução são assim denominados, pois o monocromador é constituído de um prisma e de uma rede de difração Echelle para separar o comprimento de onda desejado, proporcionando resolução na ordem de 2 pm por pixel. Com a utilização de monocromador de alta resolução e de ferramentas matemáticas aplicadas pelo instrumento, as interferências provenientes de sinais gerados a partir de comprimentos de onda muito próximos são facilmente contornados.

A combinação de uma fonte contínua, um monocromador de alta resolução e um detector CCD proporciona considerável vantagem em comparação às fontes de linha tradicionais. Destaca-se a melhora da estabilidade do sinal, maior eficiência na correção do ruído e capacidade de monitorar linhas moleculares estreitas, o que permite a determinação de não-metals e o incremento da faixa linear de calibração

³⁸ Tsunoda, K. I., *et al.*, *Analytical Chemistry* 49 (1977) 2035-2039.

³⁹ Dittrich, K., *Analytica Chimica Acta* 97 (1978) 59-68.

⁴⁰ Straughan, B. P., *et al.*, *Dissociation Energies of Diatomic Molecules*, 1976, 103-119.

⁴¹ Fender, M. A., *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 167-176.

⁴² Butcher, D. J., *Microchemical Journal* 48 (1993) 303-317.

⁴³ Heitmann, U., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1314-1320.

através da utilização de pixel adjacentes ao pixel central. Acrescenta-se ainda, o uso de somente uma fonte de radiação para todos os elementos, a visualização do ambiente espectral na forma tridimensional, facilitando o desenvolvimento de métodos analíticos devido à grande quantidade de informações que são disponibilizadas.

2.5.1 Análise direta por forno de grafite

Em AAS, a maioria dos métodos convencionais de análise necessita da amostra na forma de solução para ser inserida nos sistema de nebulização para posterior determinação dos analitos. Desta forma, uma etapa preliminar de decomposição da amostra é requerida antes da determinação, sendo que a mesma resulta na diluição do analito no extrato. Por isso, a técnica de amostragem direta (DS, do inglês, *direct sampling*) tem sido estudada e implementada desde o desenvolvimento dos primeiros equipamentos de GF-AAS.⁴⁴

Quando comparada a técnicas utilizadas para análise de soluções, a análise direta (DS) possui as seguintes vantagens: (i) a obtenção de resultados em menor tempo, pois a decomposição geralmente representa a etapa mais demorada da análise; (ii) a manipulação da amostra e adição de reagentes é minimizada, sendo que as perdas de analito por volatilização ou a possibilidade de contaminação são consideravelmente reduzidas; (iii) obtenção de melhores LDs, uma vez que não ocorre a diluição da amostra e (iv) utilização de uma pequena quantidade de amostra.^{45,46}

Apesar de todas as vantagens mencionadas, a DS possui algumas limitações que podem influenciar na incerteza das determinações, tais como: (i) baixa precisão dos resultados para amostras heterogêneas; (ii) as análises não são recomendadas para amostras que apresentam uma elevada concentração de analito em virtude da elevada sensibilidade, (iii) dificuldade na calibração do espectrômetro dependendo da técnica utilizada, (iv) dificuldade da introdução da amostra quando não se têm um amostrador adequado.^{47,48} Mesmo com essas limitações, atualmente é possível

⁴⁴ Langmyhr, F. J., *Analyst* 104 (1979) 993-1016.

⁴⁵ Bendicho, C., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 6 (1991) 353-374.

⁴⁶ Cal-Prieto, M. J., *et al.*, *Talanta* 56 (2002) 1-51.

⁴⁷ Platt, U., *et al.*, *Chemosphere* 52 (2003) 325-338.

⁴⁸ Anazawa, K., *et al.*, *Analytical Sciences* 17 (2001) 217-219.

contorná-las ao ponto de torná-las irrisórias, principalmente em relação aos fatores que influenciam na precisão dos resultados obtidos.

A calibração do método para GF-AAS pode ser feita preferencialmente utilizando massas crescentes de um mesmo CRM de composição e características similares à matriz da amostra e calibração a partir de soluções de referência aquosas.^{6,49} A calibração com soluções de referência aquosas é a forma mais comum, simples e barata para preparar a curva de calibração. Além disso, as soluções não apresentam problemas de homogeneidade. Porém, o seu emprego em técnicas de amostragem direta de sólidos nem sempre é possível em virtude do comportamento térmico distinto do analito na amostra e na solução. Como principal requisito, a temperatura de vaporização para a matriz sólida e solução devem ser a mesma e os valores de absorvância em área em pico devem resultar em massas características semelhantes.^{6,49 17}

2.5.2 Espectrometria de absorção molecular de espécies diatômicas em fase de vapor

Da mesma forma que os átomos no estado gasoso e fundamental são capazes de absorver radiação com energia específica para a ocorrência de transições eletrônicas, átomos constituintes de uma molécula podem igualmente absorver a radiação, resultando no espectro de excitação de elétrons desta molécula, observados na forma de uma banda de absorção. Isso contrasta com a AAS, que consiste na absorção de energia dentro de um intervalo espectral muito pequeno, de alguns pm, resultando num espectro de linhas com estrutura fina. Apenas algumas moléculas di e triatômicas com alta energia de dissociação podem existir nas temperaturas que são típicas para os atomizadores de MAS. Contudo, geralmente, as moléculas diatômicas são utilizadas com sucesso para a determinação de não-metais, utilizando espectrometria de absorção molecular (MAS).⁵⁰

A ocorrência de moléculas diatômicas em fase de vapor em espectrometria de absorção atômica com chama ou forno de grafite é um fenômeno normal e inerente a essas técnicas, onde é observada a formação de moléculas como CN, CO, CS, H₂,

⁶ Nomura, C. S., *et al.*, *Quimica Nova* 31 (2008) 104-113.

¹⁷ ASTM D 473-07 Standard Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method, 2007.

⁴⁹ Belarra, M. A., *et al.*, *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.

⁵⁰ Welz, B., *et al.*, *Applied Spectroscopy Reviews* 45 (2010) 327-354.

O₂, NH, OH, NO, PO, SiO, haletos metálicos e outras. A formação dessas moléculas pode ser originária da própria matriz da amostra, dos reagentes empregados, da temperatura do atomizador e dos gases combustíveis (no caso da chama) empregados. Porém, os elementos do grupo 13 da tabela periódica (Al, Ga, In e Tl) formam com facilidade moléculas diatômicas com os halogênios, as quais apresentam alta estabilidade em fase vapor, podendo assim gerar espectros de absorção molecular de interesse analítico.³⁷

Na espectrometria atômica, o espectro é composto apenas por transições eletrônicas ao passo que o espectro de absorção molecular inclui ainda transições vibracionais (vibrações nucleares) e transições rotacionais (que envolve rotação molecular), o que torna o espectro de moléculas diatômicas mais complexo que o espectro dos átomos. A energia total envolvida é aproximadamente igual à soma das três energias. No caso de moléculas, sempre que ocorre uma transição eletrônica, ela é acompanhada da excitação e vibrações na molécula, devido às diferentes forças que os elétrons exercem nos núcleos atômicos. Por esse motivo, os espectros moleculares são observados como um conjunto de linhas de absorção muito finas e muito próximas, que muitas vezes não são diferenciadas pelo sistema óptico dos instrumentos de baixa resolução.⁵¹

A energia total (E_{tot}) quantizada de uma molécula em um determinado estado eletrônico, fundamental ou excitado, pode ser estimada pela seguinte equação:

$$E_{tot} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3)$$

onde E_{el} , E_{vib} e E_{rot} são as energias eletrônicas, vibracionais e rotacionais, respectivamente, com valores de energia na seguinte ordem: $E_{el} > E_{vib} > E_{rot}$.^{10,11}

É importante que a molécula escolhida para a análise por MAS possua energia de ligação da ordem de 500 kJ mol⁻¹, ou cerca de 5 eV, que assegura a sua estabilidade na chama e forno de grafite.^{10,52,53}

Nos últimos anos, com a possibilidade da utilização de espectrômetros de alta resolução, os espectros obtidos durante as análises tiveram uma melhora

¹⁰ Welz, B., et al., *Analytica Chimica Acta* 647 (2009) 137-148.

¹¹ Resano, M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 88 (2013) 85-97.

³⁷ Welz, B., et al., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd, 1998, 964.

⁵¹ Atkins, P., et al., *Molecular Quantum Mechanics*, 4th, 2005, 573.

⁵² Daminelli, G., et al., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 669-682.

⁵³ Daminelli, G., et al., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 683-697.

significativa em precisão e qualidade, o que facilita sua avaliação. Além disso, os estudos experimentais sobre o comportamento térmico das moléculas diatômicas puderam ser mais aprofundados em razão de melhores sistemas de vaporização, como vaporizadores com controles de aquecimento mais dinâmicos e precisos.⁵⁴

2.5.3 Mecanismos envolvidos na formação de moléculas diatômicas em fase vapor

Embora existam vários trabalhos publicados envolvendo aplicações analíticas para a determinação de halogênios, poucos estudos trazem uma elucidação clara sobre a formação dessas moléculas em fase de vapor. A seguir, serão feitas algumas considerações sobre os mecanismos propostos para a formação das moléculas diatômicas de haletos metálicos em chama e forno de grafite.

Estudos a respeito da formação de moléculas foram feitos por Dittrich *et al.*⁵⁵ e Huang *et al.*,⁵⁶ os quais propuseram que a formação de uma molécula diatômica estável se dá pelas colisões de seus átomos em fase vapor. Essas colisões resultam na combinação entre o elemento metálico (M) e um halogênio (X), como pode ser observado na Equação 4. Possivelmente, outras reações paralelas foram negligenciadas, como por exemplo, a formação de óxidos do metal. Porém, em condições em que o metal M prevalece, outras reações paralelas não afetariam o equilíbrio.



Na presença de excesso do metal, o halogênio (X) tende a ser totalmente convertido na molécula (MX), resultando em um máximo de absorção para a molécula de interesse. Deste modo, em todas as reações de formação de moléculas diatômicas MX, se requer um excesso do metal M para viabilizar a reação com o halogênio em questão. Além disso, uma outra forma de garantir um máximo de absorção é realizando a escolha de moléculas estáveis com energias de dissociação superior a 3-4 eV, pois a concentração de moléculas no estado gasoso depende

⁵⁴ Mofolo, R. M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 423-438.

⁵⁵ Dittrich, K., *et al.*, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 324 (1986) 497-506.

⁵⁶ Huang, M. D., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 959-964.

principalmente da energia de dissociação das moléculas de MX, da matriz da amostra, e do programa de aquecimento.^{55,56}

Os autores também destacam que interferências podem causar a mudança da concentração de átomos livres do analito, retardando ou acelerando a evaporação, formação da molécula e dissociação. Foram reportados estudos realizados para a análise de três possíveis interferências na determinação de Cl por MAS:

- (i) Perda do analito através da formação de componentes voláteis, nas etapas de secagem e pirólise. Para contornar este problema, o condicionamento de um meio alcalino no forno de grafite foi mais adequado, para estabilizar as moléculas diatômicas antes da etapa de vaporização. Além disso, há a possibilidade de adição de um modificador químico que possibilite uma maior interação com o analito, evitando a perda deste.
- (ii) Supressão do sinal de absorvância ocasionados pela presença de outros ânions. Segundo os autores, F⁻ é um dos principais responsáveis pela interferência na determinação de Cl devido a sua maior energia de dissociação, segundo a Equação 5:



- (iii) Nesse sentido, também foi estudado se a adição de um cátion metálico poderia atuar como modificador químico e auxiliar na redução de perdas de analito durante as etapas de secagem e pirólise. O uso de soluções de nitrato de metais alcalinos-terrosos têm sido amplamente empregados para essa finalidade e resultados promissores tem sido obtidos.

2.5.4 Determinação de Cl por MAS

A primeira aplicação da MAS para a determinação de cloro foi reportada por Tsunoda *et al.*⁵⁷ a partir da formação da molécula AlCl e a determinação da

⁵⁵ Dittrich, K., *et al.*, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 324 (1986) 497-506.

⁵⁶ Huang, M. D., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 959-964.

⁵⁷ Tsunoda, K. I., *et al.*, *Analytical Chemistry* 50 (1978) 861-865.

absorção molecular em 261,4 nm. A determinação de Cl foi feita utilizando um sistema com vaporização em um tubo de grafite e em uma chama de óxido nitroso-acetileno. A determinação de Cl foi feita em material botânico (CRM Orchard Leaves, SRM 1571) e alguns compostos organoclorados. Para esta técnica, os autores reportaram o uso de temperaturas de pirólise e vaporização de 1300 °C e 2200 °C, respectivamente. Para a determinação de Cl em chama, a solução da amostra foi previamente misturada com uma solução de Al (1 mol L⁻¹). Entretanto, usando MAS com vaporização em um tubo de grafite, as amostras foram introduzidas juntamente com soluções contendo Al e modificadores químicos Sr/Fe e Sr/Co. Segundo os autores, o Sr tem a função de estabilizar termicamente o Cl durante a pirólise e o Fe e o Co atuam reduzindo a intensidade do sinal do BG. Por fim, a massa característica obtida foi de 0,12 ng de Cl.

Segundo praticamente as mesmas condições operacionais de Tsunoda *et al.*,⁵⁷ Butcher⁴² empregou a técnica de MAS para a determinação de Cl como AlCl, em compostos orgânicos, usando chama óxido nitroso-acetileno (261,4 nm) para a vaporização e uma lâmpada de cátodo oco de Pb como fonte de radiação. A determinação foi possível com boa exatidão, porém, com baixa precisão. Para amostras de leite em pó e enxaguante bucal a determinação de Cl não foi possível devido a interferências causadas pela presença de contaminantes. No caso do enxaguante bucal, a interferência foi atribuída à presença de etanol, que neste caso tem um efeito supressor sobre o sinal de absorção molecular do AlCl. O limite de detecção obtido para a determinação de Cl foi de 180 mg L⁻¹.

A determinação de Cl a partir da molécula AlCl (261,42 nm) por HR-GF-MAS foi reportada por Heitmann *et al.*⁴³ para a análise de uma amostra de farinha de centeio. A molécula de AlCl foi gerada com a adição de 10 µL da solução de Al (1 g L⁻¹) e 10 µL da solução contendo Sr (1 g L⁻¹) como modificador. Nessas condições, a temperatura de pirólise utilizada foi de 500 °C e a temperatura de vaporização foi de 2200 °C. Como esperado, os autores reportaram uma sensibilidade superior ao sistema de vaporização por chama, o que foi demonstrado pelo baixo limite de detecção, que foi de 70 pg e massa característica de 300 pg. A partir de alguns trabalhos anteriores, em que a adição de Co juntamente com Al e Sr foi usada para

⁴² Butcher, D. J., *Microchemical Journal* 48 (1993) 303-317.

⁴³ Heitmann, U., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1314-1320.

⁵⁷ Tsunoda, K. I., *et al.*, *Analytical Chemistry* 50 (1978) 861-865.

melhorar a sensibilidade do sinal de absorvância do AlCl. Desse modo, os autores investigaram a adição de Co para tentar elucidar seu efeito sobre o sinal do AlCl. De acordo com os resultados obtidos, foi observado que a adição de Co não foi necessária, pois o aumento na intensidade do sinal foi relacionada à absorção do Co no mesmo comprimento de onda utilizado para a molécula de AlCl.

Em outra publicação, os mesmos autores desenvolveram um método para a determinação de Cl utilizando a molécula de InCl por HR-CS-MAS, com vaporização por chama ar-acetileno e determinação em 267,24 nm.⁵⁶ No método proposto, a amostra foi misturada a uma solução de In de 10 mg L⁻¹. A determinação de Cl foi feita em amostras de materiais de referência certificados de matriz ambiental (sedimento marinho) e biológica (leite em pó), após extração e decomposição com HNO₃, respectivamente. Foi realizado o estudo do efeito de alguns metais de transição e de ácidos sobre a intensidade do sinal obtido, sendo observado que apenas Cu e Ga têm efeitos mais significativos, pois segundo os autores, estes elementos formam moléculas diatômicas estáveis com o Cl na chama. Quanto à interferência causada por ácidos, foi verificada a necessidade da adição de solução de Ca(NO₃)₂ a 1% m/v de Ca. A partir das otimizações, o LD obtido com o método proposto foi de 3 mg L⁻¹. Além disso, o uso da chama ar-acetileno foi destacado como uma vantagem para a determinação de Cl como AlCl, não sendo necessário o emprego de condições mais energéticas, como a chama óxido nitroso-acetileno.

Fechetia *et al.*⁵⁸ utilizaram a HR-GF-MAS para a determinação de Cl em três amostras de material certificado, de leite em pó (NIST 1549 - Non Fat Milk Powder e BCR 151 - Skim Milk Powder) e músculo bovino (NIST 8414 - Bovine Muscle) através da formação da molécula de AlCl em 261,362 nm. As amostras foram decompostas de diferentes formas para posterior determinação da concentração de cloro: (i) digestão utilizando HNO₃ a temperatura ambiente e (ii) digestão com o uso de AgNO₃, HNO₃ e H₂O₂, ocorrendo a precipitação de Cl na forma de AgCl para posterior solubilização em solução amoniacal. Posteriormente, as duas formas de digestão foram avaliadas. O método proposto consistiu na adição de 10 µL do digerido a uma mistura de Al-Ag-Sr (10 µL, 1 g L⁻¹ de cada metal). As temperaturas de pirólise e vaporização otimizadas foram de 500 e 2200 °C, respectivamente. O método ii permitiu a obtenção de resultados mais satisfatórios para as amostras

⁵⁶ Huang, M. D., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 959-964.

⁵⁸ Fechetia, M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 98-101.

avaliadas. Segundo os autores, a adição de Ag previne perdas de Cl na forma de HCl. Os LDs obtidos empregando os métodos de digestão *i* e *ii* foram de 18 e 9 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Um procedimento inovador foi desenvolvido por Pereira *et al.*⁵⁹ para a determinação de Cl a partir da formação da molécula SrCl e análise direta de sólidos. A avaliação da absorção da molécula foi realizada utilizando HR-GF-MAS no comprimento de onda de 635,862 nm. Foram analisadas amostras de materiais biológicos certificados como rim de porco (BCR 186 - Pig Kidney), tecido de mexilhão (BCR 278R - Mussel Tissue), farinha de trigo (NIST 1567a - Wheat Flour), fígado bovino (NIST 1577b - Bovine Liver) e músculo bovino (NIST 8414 - Bovine muscle). O método proposto consistiu na adição de 100 μg de Sr e massas de amostra entre 0,05 e 0,5 mg. Os autores reportaram a necessidade do recobrimento da plataforma com modificador químico permanente, depositando uma massa de 400 μg de Zr sobre a superfície da plataforma. A temperatura de pirólise foi de 600 °C e temperatura de vaporização de 2300 °C. O LD absoluto obtido pelo método proposto foi de 1 ng de Cl e massa característica de 2,2 ng .

Recentemente, Nakadi *et al.*⁶⁰ propuseram um trabalho inédito avaliando a possibilidade de se obter informações isotópicas a partir do monitoramento do espectro de absorção gerado por moléculas diatômicas de AlCl (Al^{35}Cl , monitorado em 262,238 nm e Al^{37}Cl , monitorado em 262,222 nm) utilizando HG-GF-MAS. O procedimento proposto baseou-se na adição de 10 μg de Al, juntamente com 20 μg de Pd como modificador químico para dois CRMs de água superficial (ION-915 - Lake Superior, e KEJIM-02 - Soft water lake) e mais 5 amostras de água mineral adquiridas no comércio local. A partir das otimizações feitas, as temperaturas de pirólise e vaporização foram de 500 e 2200 °C, respectivamente e LD de 0,30 mg L^{-1} .

⁵⁹ Pereira, E. R., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 102 (2014) 1-6.

⁶⁰ Nakadi, F. V., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1531-1540.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação de cloreto nas amostras de petróleo foi feita empregando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Alemanha) equipado com um acessório para introdução manual de amostras modelo SSA 600 (Analytik Jena). O sistema óptico de alta resolução é constituído por um prisma e um monocromador do tipo grade de difração Echelle. A fonte de radiação utilizada neste equipamento é uma lâmpada de arco curto de xenônio com emissão contínua na faixa de 180 a 900 nm. O corretor de fundo foi utilizado no modo IBCm (do inglês, *interactive background correction molecular*). Na Tabela 3 estão mostrados os comprimentos de onda utilizados para a determinação de cloreto através da absorção das respectivas moléculas diatômicas formadas pelo analito em estudo.

Tabela 3. Comprimentos de onda usados para a determinação de cloreto por HR-GF-MAS.

Molécula	Comprimento de onda (nm)
AlCl	261,4180
InCl	267,2181
SrCl	635,8620

Todas as determinações foram feitas utilizando forno de grafite com aquecimento transversal, usando tubos de grafite com tratamento pirolítico próprios para análise direta de sólidos (Analytik Jena, Art, nº 07-8130325).

Na Figura 1 pode ser visto o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução, o sistema de introdução de amostras sólidas e a plataforma de grafite que foram utilizados para a determinação de halogênios por absorção molecular (modelo ContrAA 700).

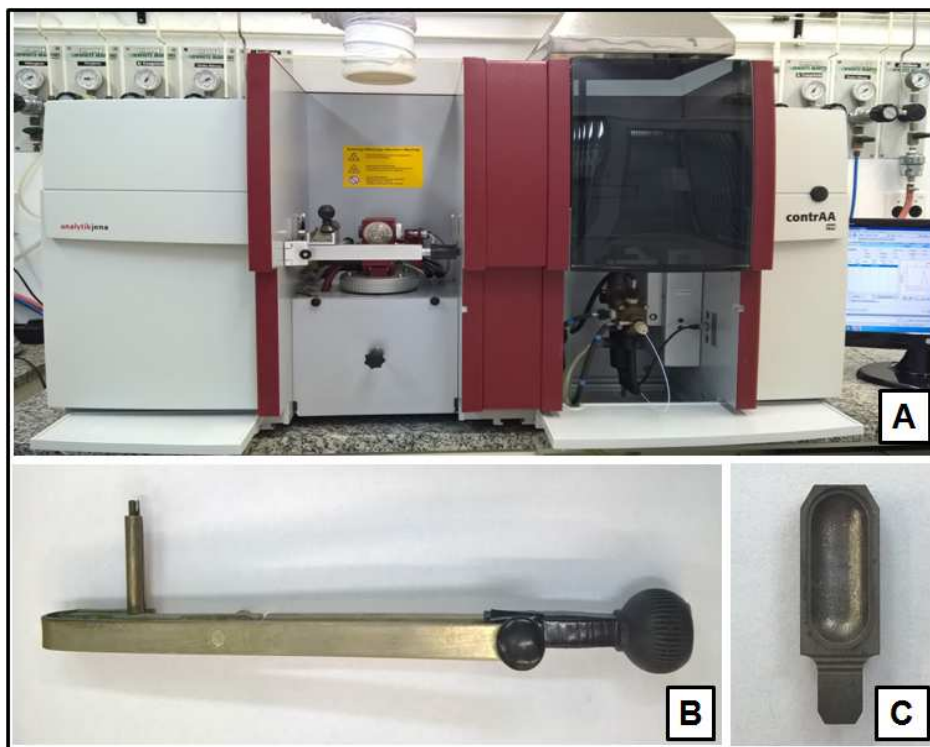


Figura 1. (A) Espectrômetro de absorção atômica ContraAA 700; (B) pinça para a introdução da plataforma de grafite no interior do tubo de grafite e (C) plataforma de grafite.

A pesagem das amostras foi feita em uma balança modelo M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) com resolução de 0,001 mg utilizando uma plataforma de grafite com tratamento pirolítico (Analytik Jena, Art, nº 407-A81.312) com amostragem direta das amostras sobre a plataforma.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos pela técnica proposta, as amostras foram decompostas por MIC, para posterior determinação de cloreto por IC. A decomposição das amostras por MIC foi feita utilizando um equipamento de alta pressão com aquecimento por micro-ondas (modelo Multiwave 3000, Anton Paar, Áustria, temperatura e pressão máximas de 280 °C e 80 bar, respectivamente). Os digeridos obtidos foram analisados por cromatógrafo de íons.

Foram também, utilizados outros equipamentos para a descontaminação de materiais na MIC, tais como: um agitador magnético com aquecimento (modelo ARE, Velp Científica, Brasil), um banho de ultrassom de 45 kHz (modelo TI-H5, Elma, EUA) e uma capela de fluxo laminar (modelo CFLH 12, Veco do Brasil, Brasil). Por fim, uma balança digital Shimadzu com resolução de 0,0001 g e capacidade de 220 g (modelo AY 220, Japão) foi utilizada para a pesagem das amostras.

3.2 REAGENTES E AMOSTRAS

A água usada neste trabalho foi destilada, deionizada e posteriormente purificada em um sistema Milli-Q (Milipore Corp., Bedford, EUA) com resistividade mínima de 18,2 M Ω cm. A solução de referência de cloreto foi preparada a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ em água, preparada a partir do sal de NaCl p.a. (Merck).

Para a determinação de Cl por HR-GF-MAS com as moléculas de AlCl, InCl e SrCl foram utilizadas as soluções de Al (0,2 g L⁻¹), In (0,2 g L⁻¹), Sr (6 e 10 g L⁻¹) e Zr (1000 mg L⁻¹). As soluções foram preparadas, separadamente, a partir da dissolução dos sais de Al(NO₃)₃.9H₂O (Sigma Aldrich), In(NO₃)₃, Sr(NO₃)₂ (Merck) e Zr(NO₃)₄ (Spex), respectivamente.

Para a verificação de possíveis interferências, foram empregadas soluções preparadas a partir dos seguintes sais: Ca(NO₃)₂.4H₂O (Merck), Mg(NO₃)₂.6H₂O (Merck), KNO₃ (Merck). Argônio com pureza de 99,998% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e de purga. A concentração de cloreto foi determinada em CRM e em amostras de petróleo fornecidas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES).

Experimentos também foram realizados utilizando soluções de cloreto preparadas com HCl e clorobenzeno a fim de avaliar diferentes espécies de Cl para formação das moléculas.

A solução absorvedora utilizada na decomposição das amostras por MIC foi NH₄OH 50 mmol L⁻¹, preparada a partir da diluição com água da solução concentrada de NH₄OH (25% m/m, Merck, Alemanha). A solução de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹, utilizado como iniciador de combustão, foi preparada a partir da dissolução de NH₄NO₃ (Merck) em água purificada. Papel filtro com baixo teor de cinzas (Black Ribbon Ashless, Schleicher e Schuell, Dassel, Alemanha), também foi utilizado na decomposição por MIC, os quais foram previamente descontaminados com etanol em banho de ultrassom (45 kHz) por 2 ciclos, de 20 minutos, seguidos de 2 ciclos com água. Foi utilizado oxigênio com pureza de 99,6% (White Martins) para a pressurização dos frascos de quartzo do sistema de combustão.

3.3 PROCEDIMENTOS

3.3.1 Determinação de Cl por HR-GF-MAS

Para a determinação de cloreto por HR-GF-MAS, as amostras foram homogeneizadas manualmente e pesadas diretamente na plataforma de grafite pirolítico com o auxílio de uma micropipeta. Os tubos de grafite foram, inicialmente, condicionados termicamente usando o programa de formatação próprio do espectrômetro de absorção atômica. Os procedimentos desta técnica foram baseados em trabalhos previamente desenvolvidos que consistem na utilização de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ para a formação de moléculas diatômicas e posterior determinação do analito.^{56,59,61}

Inicialmente, foram estabelecidas curvas de pirólise e vaporização para cada molécula investigada, tanto para as amostras de petróleo quanto para soluções de referência aquosas. Investigaram-se as temperaturas de 400 a 800 °C para pirólise e de 1800 a 2400 °C para vaporização. As temperaturas mais adequadas foram posteriormente aplicadas nos programas usados para a determinação de cloreto para cada molécula. Os valores das absorvâncias integradas para o analito nas amostras sólidas foram normalizados (absorvância integrada normalizada para 1 mg de amostra) para a identificação das temperaturas de pirólise e vaporização mais adequadas, com um tempo de integração de 10 s para as moléculas de AlCl e SrCl e de 5 s para a molécula de InCl . As medições foram feitas utilizando 5 pixel para as moléculas de AlCl e InCl e 3 pixel para a molécula de SrCl .

A curva de calibração foi feita com soluções aquosas utilizando solução de NaCl de 1 a 5 mg L^{-1} , pipetando manualmente volumes crescentes de solução de referência aquosa (2,5 a 20 μL) diretamente na plataforma.

Após a obtenção das curvas de calibração e usando as condições previamente estabelecidas, a concentração de cloreto nas amostras de petróleo foi determinada por amostragem direta, com cinco replicatas de cada amostra. Foram introduzidas massas de amostra variáveis, porém dentro de uma faixa de massa previamente determinada (0,5 a 1,5 mg de petróleo).

⁵⁶ Huang, M. D., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 959-964.

⁵⁹ Pereira, E. R., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 102 (2014) 1-6.

⁶¹ Flores, E. L. M., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

O programa de temperatura adotado para o recobrimento da plataforma com Zr, como modificador permanente, para a determinação de Cl nas amostras de petróleo utilizando a molécula de SrCl é mostrado na Tabela 4. Uma massa total de 600 µg do modificador foi depositada sobre a plataforma através de 15 medidas contendo 40 µL da solução do modificador com concentração de 1000 mg L⁻¹.

Tabela 4. Programa de temperatura para o recobrimento da plataforma com Zr.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo (s)	Vazão de Ar (L min ⁻¹)
Secagem	130	10	100	2
Pirólise	350	100	25	2
Vaporização	1100	300	5	0
Limpeza	2300	500	5	2

Os programas de aquecimento e outras condições usadas para a determinação de cloreto para soluções aquosas e para as amostras são mostradas na Tabela 5. De modo geral, para todas as moléculas, os procedimentos consistiam na introdução com micropipetas da solução do metal formador da molécula diatômica e da solução contendo o modificador químico para a estabilização do analito durante a etapa de pirólise. Em seguida, foi aplicada a etapa de secagem para a remoção da água do solvente. Após o resfriamento do sistema de vaporização à temperatura ambiente, a amostra foi pesada sobre a plataforma. Então, novamente o programa de temperatura foi executado com as etapas de pirólise e vaporização em temperaturas previamente ajustadas. Após a integração dos sinais de absorvância, uma etapa complementar de limpeza foi aplicada.

Tabela 5. Programas de aquecimento usados para a determinação de cloreto por HR-GF-MAS.

Etapa	Molécula		
	AlCl	InCl	SrCl
Formador da molécula / Modificador (μg)	2 - 20	2 - 60	100
Tempo de Integração (s)	10	5	10
<u>Secagem</u>			
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	130	130	130
Rampa ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)	10	10	10
Tempo (s)	130	130	130
Vazão de Ar (L min^{-1})	2	2	2
<u>Resfriamento (25 $^{\circ}\text{C}$), Pesagem da amostra</u>			
<u>Secagem</u>			
<u>Pirólise</u>			
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	600	700	600
Rampa ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)	5	5	5
Tempo (s)	150	150	150
Vazão de Ar (L min^{-1})	2	2	2
<u>Vaporização</u>			
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	2300	2000	2000
Rampa, ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)	2000	2000	2000
Tempo (s)	10	10	10
Vazão de Ar (L min^{-1})	0	0	0
<u>Limpeza</u>			
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	2600	2600	2600
Rampa ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)	500	500	500
Tempo (s)	4	4	4
Vazão de Ar (L min^{-1})	2	2	2

Os parâmetros escolhidos para cada molécula foram validados pela determinação paralela do analito em CRM e por comparação com resultados obtidos com o método de MIC e posterior determinação de cloreto por IC. Para comparação de médias, usou-se o teste *t-Student*, considerando um nível de confiança de 95%.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir da máxima quantidade de amostra que poderia ser introduzida dentro da faixa linear usada para cada molécula, considerando-se também a recomendação da IUPAC

(Branco + 3σ e Branco + 10σ , sendo σ o desvio padrão de dez leituras consecutivas do branco).

3.3.1.1 Estudo da influência de cátions sobre o sinal de absorção molecular do AlCl, InCl e do SrCl em solução de referência

Para a determinação de Cl por MAS, foi investigado o efeito de possíveis cátions interferentes sobre o sinal de absorção molecular das moléculas de AlCl, InCl e SrCl, quando misturados à solução de referência aquosa. Para este estudo, foi avaliado o sinal de absorvância com adição de 20 ng de Cl. Volumes de 2 a 20 μL de soluções (5 mg L^{-1}), de cada espécie interferente testada, foram adicionados a solução de referência aquosa. As soluções foram preparadas, separadamente, a partir da dissolução dos respectivos sais de cada espécie.

As faixas de massas avaliadas para cada íon metálico foram definidas de acordo com as concentrações máximas possíveis destes cátions, geralmente presentes no petróleo, considerando as massas de amostra de 1 mg. Cabe destacar que a massa máxima de cada cátion adicionada é cerca de 10 vezes maior que a concentração de cloreto.

3.3.1.2 Estudo da massa de amostra

Apesar de a análise direta permitir a minimização da etapa de preparo da amostra, havendo a necessidade apenas das etapas de cominuição, secagem e pesagem da amostra, esta técnica é susceptível a erros quando massas muito pequenas ou elevadas são introduzidas no equipamento. Esses erros normalmente são decorrentes da falta de homogeneidade da amostra (massas pequenas) ou dificuldade de liberação do analito e interferências de outras espécies presentes na matriz.

Para este estudo, foi selecionada a amostra de petróleo A para ambas as moléculas. A faixa de massa de amostra avaliada foi de 0,4 a 2 mg. Após, os resultados de absorvância foram normalizados para 1 mg de amostra e plotados em um gráfico para a visualização dos resultados.

3.3.2 Combustão iniciada por radiação micro-ondas

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos para Cl por HR-GF-MAS, as amostras de petróleo foram decompostas por MIC para posterior determinação de cloreto por IC. A decomposição das amostras por MIC foi adaptada de um trabalho previamente desenvolvido por Pereira *et al.*⁶², em um sistema pressurizado com aquecimento por radiação micro-ondas. As condições máximas de operação para a temperatura, pressão e potência são de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. O sistema é equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade para 80 mL.

Na decomposição por MIC, a amostra de petróleo foi pesada (cerca de 150 mg) em um invólucro de polietileno com o auxílio de uma seringa e posteriormente, adicionada grafite em pó, com o objetivo de diminuir a cinética de combustão. Após a pesagem, os invólucros foram colocados sobre o papel-filtro posicionado na base do suporte de quartzo. Foram adicionados 50 µL da solução de NH_4NO_3 6 mol L⁻¹ diretamente no papel-filtro como iniciador da combustão. O suporte foi colocado no interior do frasco de quartzo que continha 6 mL de NH_4OH como solução absorvedora. O sistema foi pressurizado com O_2 a 20 atmosferas.

O programa consistiu em uma etapa de refluxo de 5 min após a combustão da amostra, seguida de uma etapa de 20 min de arrefecimento dos frascos. Após o final do programa de aquecimento e resfriamento dos frascos, o extrato foi coletado em frasco de polipropileno e o volume foi completado até 30 mL.

3.3.3 Determinação de Cl por cromatografia de íons

Para a determinação de Cl, foi utilizado um cromatógrafo de íons (modelo 850 Professional IC Ion Analysis, Metrohm, Suíça) com detector por condutividade, alça de amostragem de 100 µL e amostrador automático (modelo 858 Professional Sample Processor, Metrohm) com 112 posições. O cromatógrafo possui um sistema de supressão de CO_2 (modelo 833 supressor Unit, Metrohm) e foi utilizada uma coluna trocadora de ânions (modelo Metrosep A Supp 5,150 x 4 mm d.i., 5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm) com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico) e uma coluna-guarda (modelo Metrosep A Supp 15 Guard,5 x 4

⁶² Pereira, J. S. F., *et al.*, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

mm d.i., 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm) com o mesmo material utilizado para o preenchimento da coluna de troca iônica. A vazão da bomba foi ajustada para $0,7 \text{ mL min}^{-1}$. A fase móvel foi preparada a partir da dissolução de Na_2CO_3 p.a. (Merck) e NH_4CO_3 p.a. (Merck) em água. Sendo que a concentração da fase móvel foi de $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ e 1 mmol L^{-1} de Na_2CO_3 e NH_4CO_3 , respectivamente. A coluna supressora foi regenerada periodicamente com solução de H_2SO_4 100 mmol L^{-1} a partir da diluição do H_2SO_4 98% p.a. (Merck).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas seções seguintes serão discutidas, individualmente as particularidades observadas para determinação de cloreto utilizando as moléculas de AlCl, InCl e SrCl. Serão abordados aspectos relacionados com a necessidade de utilização de modificadores para garantir a estabilidade das moléculas formadas, as temperaturas de pirólise e vaporização e demais parâmetros necessários para garantir a exatidão e precisão dos resultados para Cl nas amostras de petróleo.

4.1 Investigações iniciais sobre a formação da molécula de AlCl

A determinação de Cl na forma da molécula de AlCl, por espectrometria de absorção molecular com forno de grafite e chama é reportada por vários autores na literatura^{41,42,57,63,64}. De maneira geral, os procedimentos e condições experimentais empregados para geração da molécula diatômica de AlCl em fase de vapor não apresentam grandes diferenças. Entretanto, nenhuma proposição com respeito aos mecanismos envolvidos na formação dessa espécie em fase de vapor foi publicada até o momento.

A determinação de Cl na forma de AlCl é usualmente escolhida principalmente pelo fato de que a ligação entre Al e Cl é mais forte (511 kJ mol^{-1}) do que as ligações das demais moléculas que também são utilizadas para a determinação de Cl (InCl, GaCl e SrCl, por exemplo).

Dessa forma, para os estudos iniciais neste trabalho, as condições experimentais reportadas por Fechetia *et al.*⁵⁸ foram adaptadas e empregadas para a determinação de Cl por HR-GF-MAS em petróleo. A obtenção dos sinais de absorção molecular do AlCl foram feitas em 261,4180 nm. Inicialmente, a formação

⁴¹ Fender, M. A., *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 167-176.

⁴² Butcher, D. J., *Microchemical Journal* 48 (1993) 303-317.

⁵⁷ Tsunoda, K. I., *et al.*, *Analytical Chemistry* 50 (1978) 861-865.

⁵⁸ Fechetia, M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 98-101.

⁶³ Parvinen, P., *et al.*, *Talanta* 50 (1999) 67-71.

⁶⁴ Tsunoda, K., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 35 (1980) 715-729.

da molécula AlCl foi investigada a partir da introdução de soluções aquosas de NaCl no forno de grafite e, posteriormente, com uma amostra de petróleo (amostras A e D). As condições operacionais estão descritas na Tabela 5 (Materiais e Métodos).

Considerando as condições experimentais empregadas para formação da molécula de AlCl, foi observada a necessidade de utilização de um excesso de Al em relação à massa de Cl de pelo menos 100 vezes, a fim de tentar converter, por deslocamento de equilíbrio químico, o Cl em AlCl. Durante a etapa de pirólise, também foi necessária a adição de Sr como modificador químico, o qual tem a função de estabilizar termicamente os átomos de Cl antes da formação da molécula de AlCl.

4.1.1 Formação da molécula de Al a partir de diferentes compostos contendo Cl

Inicialmente, foi avaliado o sinal obtido para a molécula de AlCl formada a partir de diferentes espécies de Cl, como: cloreto de sódio, ácido clorídrico e clorobenzeno, na concentração de 2 mg L⁻¹ de Cl. Os resultados obtidos a partir de cada solução e as condições empregadas estão mostrados na Figura 2.

Não se observou diferença significativa nos valores de absorvância integrada para as moléculas de AlCl formadas a partir de HCl e NaCl. Por outro lado, a formação da molécula de AlCl a partir do clorobenzeno é quimicamente menos viável, provavelmente devido às perdas de Cl por volatilização antes da formação da molécula no interior do forno de grafite.

Dessa forma, optou-se pela solução de cloreto de sódio, a qual tem sido empregada em vários trabalhos reportados na literatura. Além disso, no petróleo geralmente o cloreto está presente na sua grande maioria como NaCl.^{43,57,58,60,63,65}

⁴³ Heitmann, U., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1314-1320.

⁵⁷ Tsunoda, K. I., *et al.*, *Analytical Chemistry* 50 (1978) 861-865.

⁵⁸ Fechetia, M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 98-101.

⁶⁰ Nakadi, F. V., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1531-1540.

⁶³ Parvinen, P., *et al.*, *Talanta* 50 (1999) 67-71.

⁶⁵ Dittrich, K., *et al.*, *Talanta* 31 (1984) 341-345.

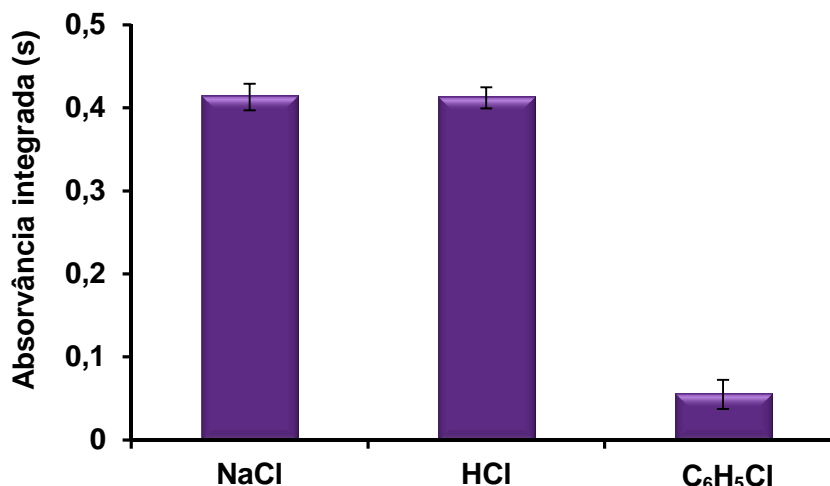


Figura 2. Avaliação de diferentes soluções de cloreto. Solução contendo 20 ng de Cl (10 μ L da solução contendo 2 mg L⁻¹ de Cl), massa de Sr 20 μ g, massa de Al 2 μ g. Temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 °C, respectivamente (n = 3). Utilizando 5 pixel.

4.1.2 Influência da adição de Sr sobre a formação do AlCl

A maioria dos trabalhos da literatura reportam a necessidade da utilização de modificadores químicos para minimizar as perdas de Cl na etapa de pirólise.^{41,57,63} Em um destes trabalhos Heitmann *et al.*⁴³ e Fechetia *et al.*⁵⁸ investigaram o efeito do Co na determinação de cloro utilizando a molécula de AlCl. Segundo os autores, o Co deve ser evitado como modificador quando são utilizados comprimentos de onda próximos a 261,42 nm, pois pode haver interferências espectrais provenientes da linha de absorção do Co 261,412 nm. Desta forma, são preferidos outros modificadores, dentre os quais destaca-se o estrôncio, que tem sido utilizado para estabilização do cloreto durante a etapa de pirólise.^{58,66}

Sendo assim, avaliou-se a necessidade de adição de Sr como modificador químico, tanto para solução de referência quanto para a amostra de petróleo. Inicialmente, foram feitos testes com a adição da solução de Sr sobre as amostras de petróleo, porém, foi observada a projeção da amostra para fora da plataforma, provavelmente decorrente da pouca afinidade da amostra de petróleo com a solução

⁴¹ Fender, M. A., *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 167-176.

⁴³ Heitmann, U., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1314-1320.

⁵⁷ Tsunoda, K. I., *et al.*, *Analytical Chemistry* 50 (1978) 861-865.

⁵⁸ Fechetia, M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 98-101.

⁶³ Parvinen, P., *et al.*, *Talanta* 50 (1999) 67-71.

⁶⁶ Shepard, M. R., *et al.*, *Applied Spectroscopy* 52 (1988) 430-437.

aquosa contendo Sr. Desta forma, para evitar a projeção, uma alíquota de 10 μL (contendo 20 μg de Sr) foi adicionada sobre a plataforma e posteriormente submetida a uma etapa de secagem (130 $^{\circ}\text{C}$ por 130 s). Após a secagem, a plataforma foi retirada do forno e colocada sobre a balança para pesagem da amostra de petróleo. Por fim, a plataforma foi novamente introduzida no forno para aplicação do programa de aquecimento.

Para a avaliação do efeito da adição de Sr na solução padrão de cloreto, foram adicionados na plataforma 20 μg de Sr, 2 μg de Al e 20 ng de Cl, sem a necessidade de evaporação prévia da solução de Sr. Os resultados obtidos para ambas as condições estão mostrados na Figura 3.

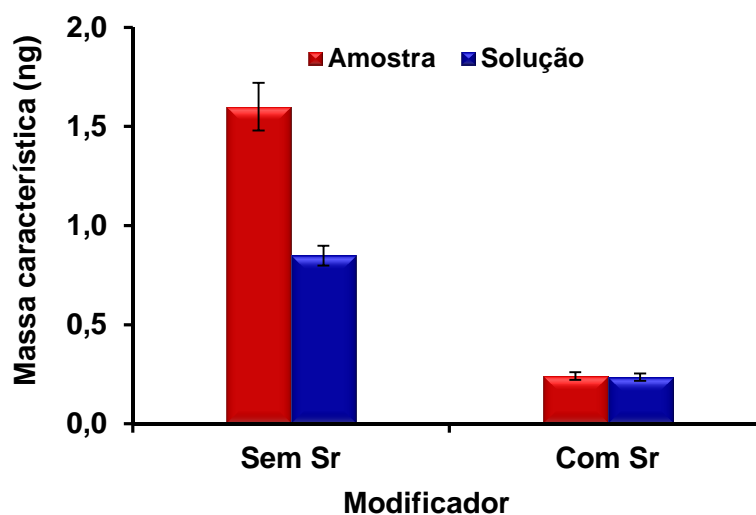


Figura 3. Avaliação da presença de Sr como modificador químico. Solução contendo 20 ng de Cl (10 μL da solução contendo Cl a 2 mg L^{-1}), massa de Sr 20 μg , massa de Al 2 μg , massa de amostra 0,6 mg (amostra D, 36,5 $\mu\text{g g}^{-1}$). Temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente ($n = 3$). Utilizando 5 pixel.

Conforme mostrado na Figura 3, é evidente a necessidade da adição de Sr como modificador químico para a amostra de petróleo, auxiliando na retenção do analito na etapa de pirólise. A adição de Sr resultou na obtenção de menores valores resultados para a massa característica de AlCl₃, tanto para a solução de referência quanto para a amostra. Cabe destacar que a concentração de Sr utilizada nessa avaliação foi escolhida baseada em resultados previamente publicados na literatura e a avaliação da massa adequada de Sr foi posteriormente estudada.

4.1.3 Influência da massa de Al na formação do AlCl

Após a verificação da necessidade da utilização de Sr como modificador químico e da escolha de NaCl como solução de referência para calibração, foi feito o estudo da massa de Al necessária para formação da molécula. Foram avaliadas massas de Al de 0,5 a 6 µg de Al, assim como uma condição sem a adição de Al. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 4.

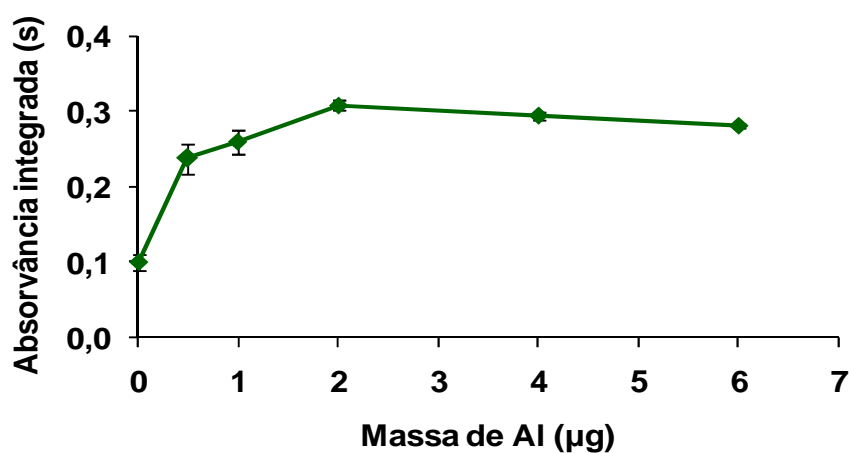


Figura 4. Avaliação da massa de Al sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AlCl. Solução contendo 20 ng de Cl (10 µL da solução contendo 2 mg L⁻¹ de Cl), massa de Sr 20 µg, temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 °C, respectivamente, (n = 3). Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 4, é possível observar que o sinal de absorvância integrada aumenta até a condição de 2 µg de Al. Dessa forma, essa condição foi escolhida para formação da molécula de AlCl e utilizada para os demais experimentos. Cabe destacar que a quantidade de Al utilizada para a formação de AlCl está coerente com os estudos descritos na literatura, nos quais são reportados valores que variam de 1 a 30 µg de Al.^{41-43,57,58,60,65}

⁴¹ Fender, M. A., *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 167-176.

⁴² Butcher, D. J., *Microchemical Journal* 48 (1993) 303-317.

⁴³ Heitmann, U., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1314-1320.

⁵⁷ Tsunoda, K. I., *et al.*, *Analytical Chemistry* 50 (1978) 861-865.

⁵⁸ Fechetia, M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 98-101.

⁶⁰ Nakadi, F. V., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1531-1540.

⁶⁵ Dittrich, K., *et al.*, *Talanta* 31 (1984) 341-345.

4.1.4 Influência da massa de Sr na formação do AlCl

A quantidade de Sr como modificador químico foi avaliada na faixa de 5 a 60 μg do elemento. Para a avaliação, as condições estabelecidas anteriormente foram mantidas e os resultados estão mostrados na Figura 5.

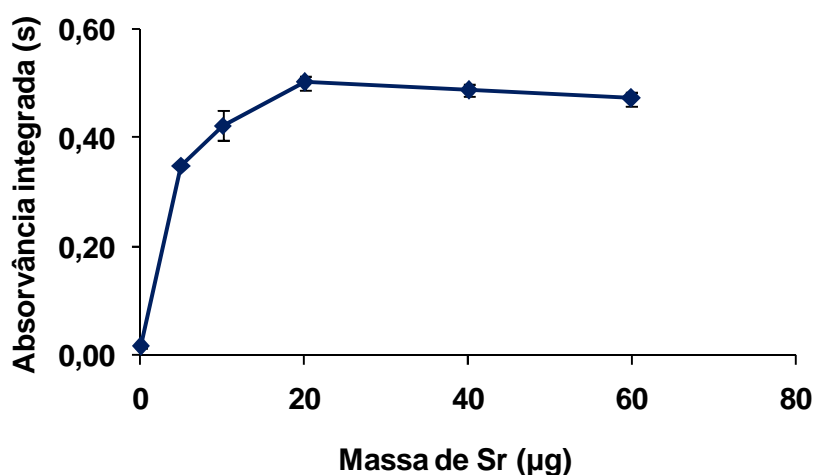


Figura 5. Avaliação da massa de Sr sobre a intensidade do sinal da molécula de AlCl. Solução contendo 50 ng de Cl (10 μL da solução contendo 5 mg L^{-1} de Cl), massa de Al 2 μg , temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente ($n = 3$). Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.

De acordo com a Figura 5, não houve diferença significativa entre as absorvâncias obtidas com a adição de Sr superior a 20 μg de Sr, desta forma a concentração de 20 μg de Sr foi selecionada como condição de compromisso para os demais testes.

Massas de Sr semelhantes foram utilizadas por Butcher⁴² na análise de material certificado de leite em pó. Além disso, faixas compreendidas entre 10 e 40 μg de Sr como modificador químico para a molécula de AlCl também podem ser

⁴² Butcher, D. J., *Microchemical Journal* 48 (1993) 303-317.

encontradas na literatura.^{41,58}

4.1.5 Curvas de pirólise e vaporização para a molécula de AlCl

A otimização do programa de aquecimento, através da construção das curvas de pirólise e vaporização permite o estabelecimento das temperaturas mais adequadas para eliminação da matriz da amostra, sem que ocorram perdas de analito, bem como uma condição rápida e eficiente para vaporização do analito. Devido à dificuldade de se obter massas idênticas de petróleo para a construção das curvas de pirólise e atomização, e com o objetivo de comparar os resultados com aqueles obtidos com a solução de referência, o sinal de absorvância integrada foi normalizado em relação à massa de amostra utilizada. Posteriormente, foi feita a comparação das condições em que o comportamento do analito na amostra fosse semelhante ao da solução de referência.

Durante a etapa de pirólise da amostra de petróleo (1,0 mg), foi observada a formação de fumaça no interior do tubo de grafite a partir da temperatura de 400 °C, durante cerca de 2 min. Desta forma, a temperatura da primeira etapa de pirólise foi fixada em 400 °C. O tempo de pirólise foi estabelecido em 150 s, a fim de garantir que no caso de utilização de massas superiores, o tempo fosse suficiente para a liberação completa dos compostos vaporizados.

A curva de pirólise para a formação da molécula de AlCl a partir da amostra de petróleo foi obtida para a faixa de temperatura de 400 a 900 °C, permanecendo por 150 s em cada temperatura, antes da etapa de atomização, que foi fixada em 2300 °C. As massas de amostra variaram entre 0,8 e 1,0 mg. Para a curva de pirólise da solução de referência, alíquotas de 10 µL da solução de referência contendo 20 ng de Cl foram introduzidas no forno de grafite. Para o estudo da temperatura de vaporização, foram avaliadas temperaturas na faixa de 1800 a 2500 °C, com um tempo de integração de 10 s. As curvas de pirólise e vaporização para a amostra de petróleo e a solução de NaCl estão mostradas na Figura 6.

⁴¹ Fender, M. A., et al., *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 167-176.

⁵⁸ Fechetia, M., et al., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 98-101.

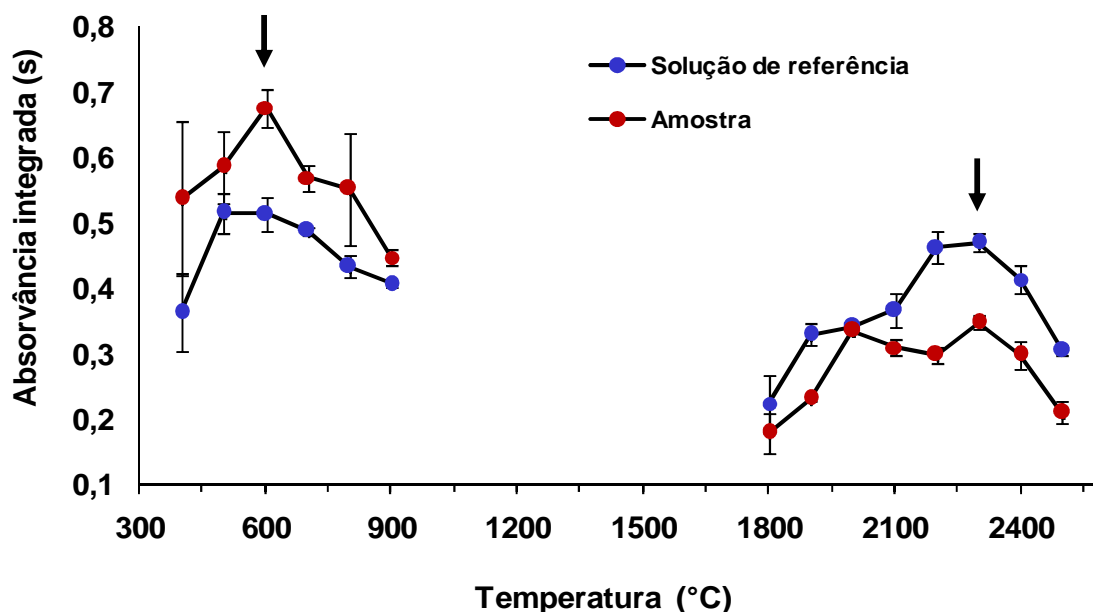


Figura 6. Curvas de pirólise e vaporização para Cl usando solução de referência aquosa (●) contendo 50 ng de Cl (10 μL de solução contendo 5 mg L^{-1} de Cl) e curvas de pirólise e vaporização usando petróleo (●) (0,8 – 1,0 mg) da amostra D ($36,0 \pm 1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cl) + 2 μg de Al + 20 μg de Sr. Temperatura de pirólise durante a curva de vaporização: 600 $^{\circ}\text{C}$; e temperatura de vaporização durante a curva de pirólise: 2300 $^{\circ}\text{C}$. Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1,0 mg de amostra ($n = 3$). Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.

Inicialmente é importante destacar que a solução de referência contendo Cl e a amostra de petróleo apresentaram comportamento térmico similar. Além disso, a partir dos resultados obtidos e considerando a condição de maior absorvância integrada, as temperaturas de pirólise e vaporização foram fixadas em 600 $^{\circ}\text{C}$ e 2300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Dessa maneira, para os estudos posteriores, as temperaturas utilizadas para pirólise e atomização foram de 600 $^{\circ}\text{C}$ durante 150 s, e 2300 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 s, respectivamente.

As temperaturas de pirólise e vaporização concordam com os valores reportados na literatura para a determinação de Cl em amostras como leite em pó,

musculo bovino,⁵⁸ água de superfície,⁶⁰ liga de zinco, proteína celular, folhas de pêssego, espinafre e farinha.⁴³

Além disso, outro aspecto importante é que as massas características obtidas para a solução de referência e para a amostra sejam semelhantes, permitindo a calibração com soluções de referência aquosas. No entanto, em algumas situações podem ocorrer interferências dos constituintes da matriz da amostra na taxa de vaporização do analito, resultando em sinais de absorvância distintos para uma mesma concentração de analito na amostra e na solução de referência. Desta forma, uma vez estabelecidas as temperaturas de pirólise e vaporização, deve-se avaliar as massas características da solução de referência e de uma amostra com a concentração do analito conhecida.

A amostra de petróleo A, utilizada para a avaliação da massa característica, foi primeiramente caracterizada por MIC-IC quanto à concentração de Cl ($12,8 \pm 1,3 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cl). Em seguida, foi utilizada massa de amostra igual a 1,0 mg e submetida ao programa de temperatura estabelecido para a determinação de Cl e as massas características determinadas nas diferentes condições foram comparadas.

Para a amostra de petróleo A, a massa característica determinada foi de 0,28 ng, a qual foi muito similar à obtida para a solução de referência contendo Cl, de 0,27 ng. Sendo que a absorvância integrada para a solução de referência e para a amostra de petróleo foram de 0,16947 e 0,16947 s, respectivamente. Os valores das massas características para Cl não apresentaram diferença significativa entre si (teste *t-Student*, $p > 0,05$), viabilizando o procedimento de calibração com soluções de referência para posterior análise de amostras de petróleo. Os perfis dos sinais obtidos para a amostra de petróleo e para a solução de referência contendo cloreto estão mostrados na Figura 7. Assim, pode-se proceder a determinação de Cl na forma de AlCl utilizando calibração com soluções de referência aquosas.

⁴³ Heitmann, U., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1314-1320.

⁵⁸ Fechetia, M., et al., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 98-101.

⁶⁰ Nakadi, F. V., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1531-1540.

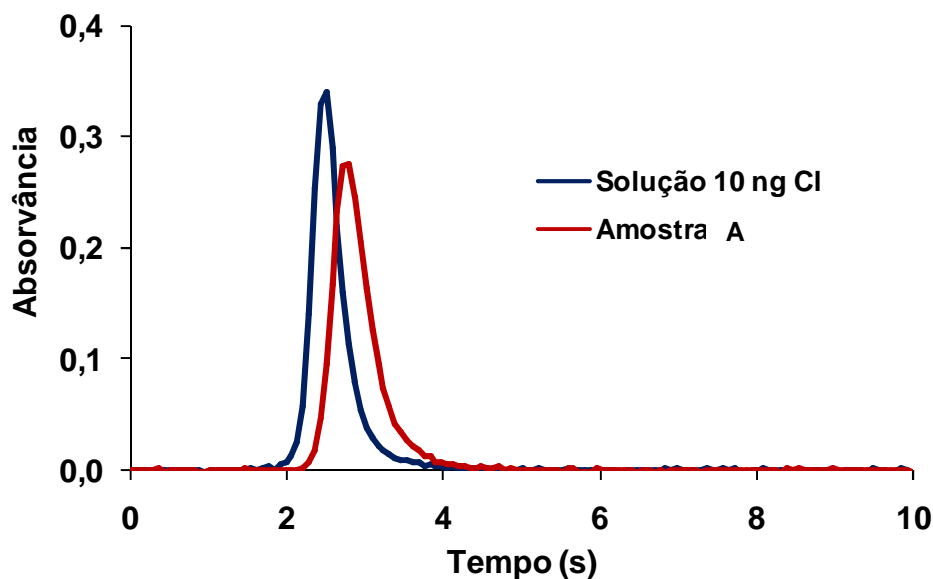


Figura 7. Sinais de absorção molecular do AlCl obtidos para a determinação das massas características. Solução de referência contendo 10 ng de Cl. Massa de Al: 2 µg; massa de Sr: 20 µg. Massa de amostra 1,0 mg. Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2300 °C. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.

4.1.6 Espectro de absorção molecular para AlCl

Os sinais referentes à absorção da molécula AlCl em 261,4180 nm, obtidos com o sistema HR-GF-MAS estão mostrados na Figura 8, na qual é mostrado o perfil obtido para a solução de referência contendo 10 ng de Cl (Figura 8 A) e o sinal obtido pela absorção do AlCl a partir de uma massa de 0,9 mg de petróleo da amostra A (Figura 8 B).

Os sinais mostrados na Figura 8 possuem perfis bastante similares, apesar da considerável diferença entre as matrizes. Além disso, não foi observada a presença de espécies interferentes com absorvância significativa na faixa do espectro utilizada para aquisição do sinal, de 261,280 a 261,548 nm.

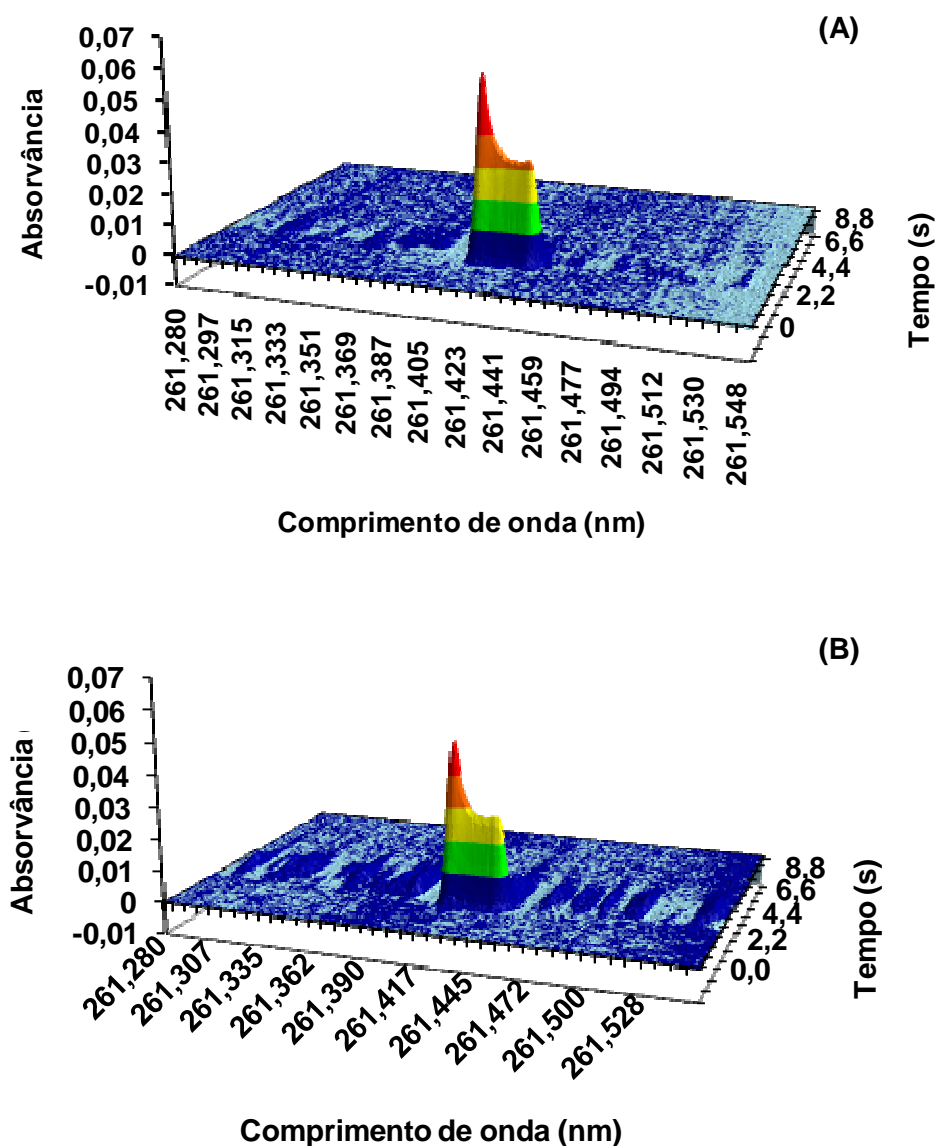


Figura 8. Perfil do sinal analítico obtido para a molécula de AlCl para 10 ng de Cl a partir da solução de referência em meio aquoso (10 μ L da solução contendo 1,0 mg L⁻¹ de Cl) e para a amostra de petróleo A (0,9 mg). Massa de Al: 2 μ g; massa de Sr: 20 μ g. Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2300 °C, (5 pixel).

O programa do instrumento utilizado para a determinação de Cl permite a escolha de diferentes modos de aquisição e integração do sinal de absorvância, os quais diferem em função do tipo de algoritmo empregado para processamento do sinal. Esses modos são denominados IBC e IBCm, além de um modo sem tratamento matemático. O modo IBC é um algoritmo de correção de linha de base assimétrica especial para elementos com absorção em comprimentos de onda

abaixo de 200 nm, enquanto o modo IBCm é indicado para a correção de linha de base para espectros moleculares, como a condição de desenvolvimento desse trabalho.

O perfil do sinal de absorvância para a molécula de AlCl, utilizando o comprimento de onda de 261,4180 nm, nos diferentes modos de correção estão mostrados na Figura 9.

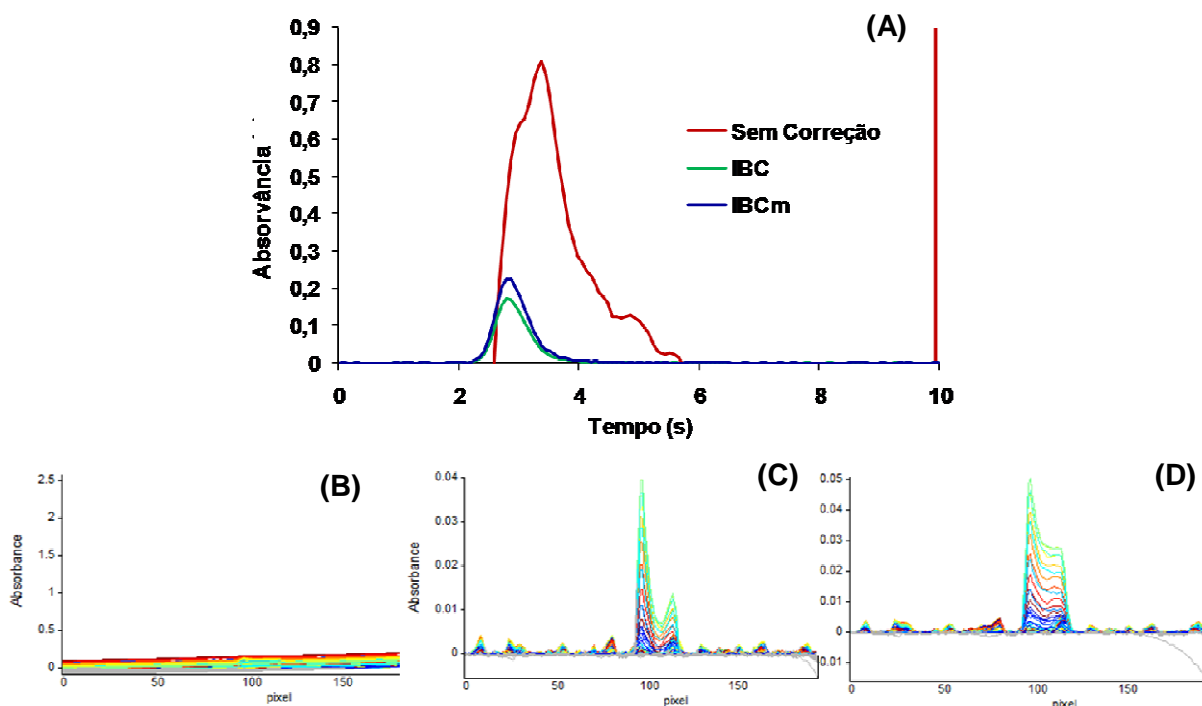


Figura 9. Avaliação dos sinais obtidos a partir dos modos de correção do equipamento. (A) Representa os 3 modos de correção. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. (B) Modo sem correção. (C) Modo de correção IBC. (D) Modo de correção IBCm. Os gráficos foram obtidos a partir da amostra de petróleo A (0,9 mg). Massa de Al: 2 μg ; massa de Sr: 20 μg . Temperatura de pirólise: 600 $^{\circ}\text{C}$ e temperatura de vaporização: 2300 $^{\circ}\text{C}$.

Conforme mostrado na Figura 9, quando nenhum modo de correção é empregado, é obtido um sinal de absorção com intensidade consideravelmente superior às demais formas de aquisição, porém, não correspondente ao sinal da molécula de AlCl exclusivamente, mas sim por algum tipo de interferência. Esse comportamento pode ser explicado a partir do sinal mostrado na Figura 9B, que

representa o sinal obtido sem o modo de correção, porém, em um gráfico 2D. O sinal na forma de um contínuo pode estar relacionado a emissão de luz pelo forno de grafite durante a atomização. Por outro lado, quando os sinais são obtidos com a aplicação do modo de correção IBC e IBCm, é possível observar uma diminuição considerável na absorvância. A intensidade obtida com o modo de correção IBCm (absorvância de 0,25614 s) é cerca de 24% mais intensa do que a absorvância gerada a partir do modo de correção IBC (absorvância de 0,19342 s). O que justifica a escolha do modo de correção IBCm para a correção de fundo aplicada para a molécula de AlCl.

4.1.7 Calibração para a determinação de cloro utilizando a molécula AlCl

Na técnica de HR-GF-MAS, a determinação de Cl foi feita utilizando com padrões aquosos, principalmente em razão de sua simplicidade. A partir da comparação entre as curvas de pirólise e vaporização da solução de referência aquosa e da amostra de petróleo, pode-se observar que o comportamento térmico do analito e a ação do modificador químico são similares tanto para a solução de referência quanto para a amostra de petróleo.

Na Figura 10 está mostrada a curva de calibração obtida com a molécula de AlCl, empregando solução de referência de NaCl, assim como a respectiva equação da reta, obtida pelo método dos mínimos quadrados ordinários.

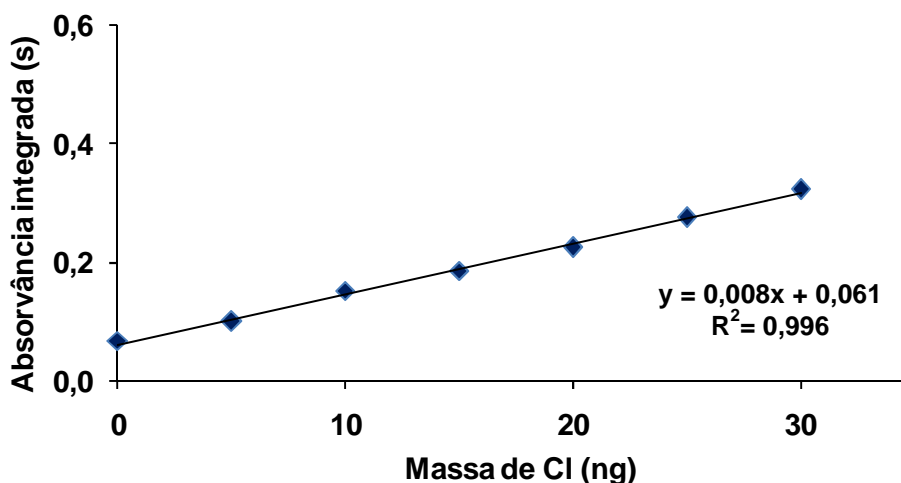


Figura 10. Curva de calibração para a molécula de AlCl₃, com solução de referência aquosa. Absorvância para massas crescentes de Cl dentro da faixa linear. Reta obtida através da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados. Utilizando 5 pixel.

A determinação da faixa linear para a curva de calibração com a molécula de AlCl₃ foi feita a partir da aplicação dos testes de significância e análise dos resíduos.⁶⁷ Após a exclusão de valores fora da faixa linear de acordo com os testes de significância, foi possível estabelecer a faixa linear de 5,0 a 30 ng de Cl.

4.1.8 Avaliação do efeito da massa de amostra

A quantidade de amostra introduzida no atomizador é um importante parâmetro a ser avaliado nas determinações por técnicas espectrométricas que envolvem a análise direta. Belarra *et al.*⁶⁸ verificaram que a massa de amostra utilizada pode resultar na obtenção de resultados superestimados ou subestimados. Uma explicação para os valores subestimados estaria associada ao aumento da influência do resíduo da matriz que permanece no atomizador, mesmo após as etapas anteriores à atomização. Entretanto, para os valores superestimados, não foi dada uma explicação concisa e definitiva, e uma das possíveis causas seria a condensação de elementos voláteis na superfície das partículas ou a presença de

⁶⁷ de Lima Ribeiro, F. A., *et al.*, *Química Nova* 31 (2008) 164-171.

⁶⁸ Belarra, M. A., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 52 (1997) 1855-1860.

partículas grandes nas quais podem estar presentes uma quantidade de elementos em uma proporção superior àquela existente na amostra.⁶⁹

Apesar das limitações associadas à utilização de massas elevadas de amostra nas análises por HR-GF-MAS, a precisão pode ser melhorada com a introdução de maior quantidade de amostra no atomizador, ou com o aumento do número de medidas.⁷⁰ No entanto, a aplicação de massas elevadas é limitada, principalmente devido à faixa linear utilizada para a calibração ou a limitação da capacidade física da plataforma.

Dessa forma, foi necessário um estudo da faixa de massa de amostra que possibilitasse a obtenção de resultados precisos e exatos. Esse estudo foi feito com a amostra de petróleo A, variando-se as massas entre 0,4 e 2,0 mg. Os valores determinados foram agrupados em 8 faixas de massa para posterior avaliação estatística (ANOVA, $p > 0,05$).

A avaliação desse parâmetro foi feita a partir da obtenção de uma relação da concentração de Cl em função da massa de amostra introduzida no atomizador, conforme pode ser observado na Figura 11.

⁶⁹ Kurfurst, U., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 346 (1993) 556-559.

⁷⁰ Belarra, M. A., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 489-494.

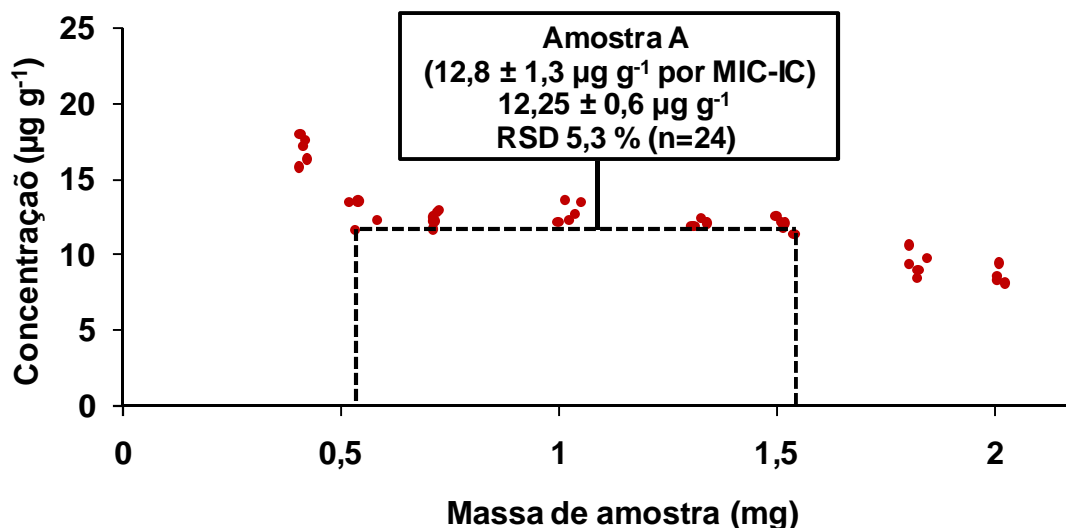


Figura 11. Avaliação da massa de amostra de petróleo para análise por HR-GF-MAS, utilizando a amostra A. (●) Representa uma medida da amostra sólida. A linha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas verticais indicam o intervalo adequado de massa de amostra introduzido no vaporizador. Utilizando 5 pixel.

A partir da aplicação da ANOVA não se observou diferença significativa nos resultados obtidos para as massas compreendidas entre 0,5 a 1,5 mg de petróleo. A partir destes resultados foi obtida a concentração média de $12,25 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cl para a amostra A. O RSD obtido a partir da média de todas as concentrações determinadas na faixa de massa de 0,5 a 1,5 mg foi de 5,3% (n = 24).

4.1.9 Estudo da influência de diferentes cátions sobre o sinal de absorção da molécula de AlCl

De acordo com a literatura a presença de alguns ânions e cátions podem interferir na determinação de cloreto por HR-GF-MAS. Dentre eles, destacam-se os íons formados pelos metais alcalinos e alcalino-terrosos, bem com F^- , Br^- e I^- que geralmente promovem a supressão do sinal analítico para a molécula de AlCl. Neste caso, a interferência se deve à competição entre os halogênios na reação em fase de vapor para formação da molécula com o Al. Os ânions F^- , Br^- e I^- , geralmente não estão presentes em quantidades consideráveis no petróleo e desta forma, não foi investigada a influência destas espécies. Contudo, os metais alcalinos e alcalino-

terrosos são encontrados no petróleo. Desta forma, foram feitos testes para investigar a influência dos cátions Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} no sinal de absorvância integrada da molécula de AlCl. Testes com Na^+ não foram realizados já que a calibração foi conduzida com soluções de NaCl.

As avaliações foram feitas com solução de referência aquosa de Ca, K e Mg, para representar os possíveis interferentes. Foram avaliadas massas individuais de cada cátion na faixa de 0 (sem interferente) até 100 ng. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 12. Foram utilizados volumes de 10 μL de cada solução contendo as espécies interferentes, as quais foram adicionadas individualmente na plataforma de grafite contendo a solução de 20 ng de Cl e as massas de Al e Sr previamente definidas.

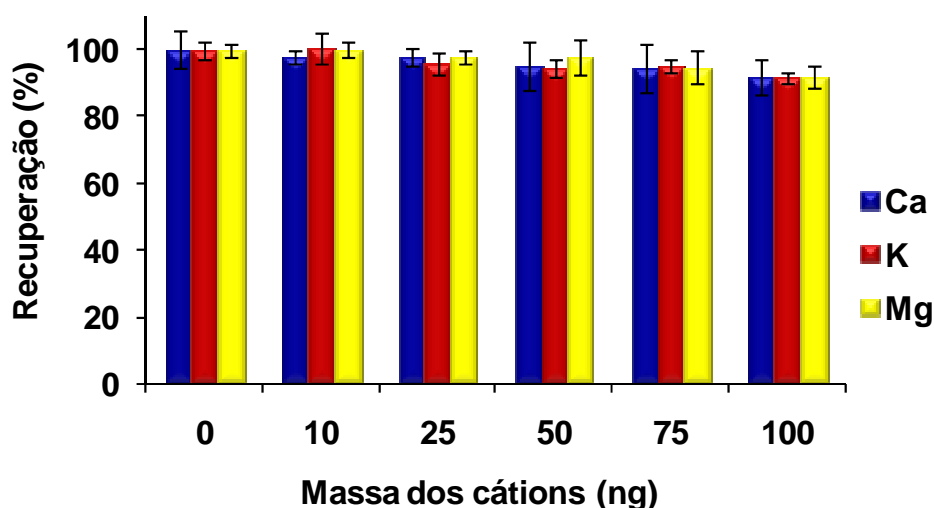


Figura 12. Avaliação da influência de outros cátions sobre o sinal de absorção molecular do AlCl em solução de referência contendo 20 ng de Cl, utilizando 5 pixel, ($n = 3$).

A partir dos resultados mostrados na Figura 12, não se observou diferença significativa nos valores de recuperação para a molécula de AlCl quando comparados aos valores de recuperação sem interferentes e com a presença dos mesmos (ANOVA, $p > 0,05$). Esse comportamento não é similar ao observado no trabalho de Nakadi *et al.*,⁶⁰ no qual a presença de Ca resultou em efeitos

⁶⁰ Nakadi, F. V., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1531-1540.

significativos na formação da molécula de AlCl somente quando massas superiores a 10 µg foram adicionadas a uma quantidade de Cl de 100 ng.

Além disso, foi avaliada a possibilidade de ocorrência de interferências na formação da molécula de AlCl na presença concomitante de Ca, K e Mg, na qual também não foi observada, mesmo para uma condição contendo 100 ng de cada um dos elementos.

4.1.10 Determinação de Cl em amostras de petróleo e parâmetros de mérito da HR-GF-MAS para a molécula de AlCl

Após o estabelecimento das condições de pirólise, vaporização, massas de Al e Sr, e a verificação da faixa de massa de amostra mais adequada para introdução no atomizador, foi feita a determinação de Cl nas amostras de petróleo utilizando HR-GF-MAS. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 6. A exatidão foi avaliada a partir da comparação com os resultados determinados por MIC-IC, além da análise de um material de referência certificado (CRM) de petróleo (NIST 1634c).

Tabela 6. Determinação de Cl em petróleo pelo método de HR-GF-MAS, utilizando a molécula de AlCl e comparação com MIC-IC (n = 3).

Petróleo	MAS (µg g ⁻¹)	RSD (%)	MIC-IC (µg g ⁻¹)	Concordância (%)
A	12,0 ± 1,4	11,3	12,8 ± 1,3	93
B	29,1 ± 2,0	6,8	28,8 ± 0,6	101
C	23,1 ± 2,6	11,2	23,9 ± 1,3	101
D	33,1 ± 1,7	5,0	36,0 ± 1,5	92
E	20,6 ± 1,3	6,5	22,0 ± 1,3	94
F	39,9 ± 7,9	19,9	44,5 ± 0,7	90
NIST 1634c	42,8 ± 2,9	6,8	-	95

* Concentração informada (Cl: 45 µg g⁻¹).

A concentração de Cl variou de 12,0 a 39,9 µg g⁻¹ para as amostras de petróleo e os valores de RSD pelo método proposto variaram entre 5 a 20%, enquanto que, por MIC-IC, os valores de RSD foram em torno de 10%. É importante

salientar que a concentração de Cl no CRM de petróleo é da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para as amostras. Os resultados foram concordantes para todas as amostras pelos métodos de HR-GF-MAS e por MIC-IC, cabendo destacar a boa precisão para as determinações por HR-GF-MAS (RSD < 20%) empregando a amostragem direta.

O LD do método HR-GF-MAS para a molécula de AlCl foi expresso como três vezes o desvio padrão (3σ) de dez medidas do branco (considerado como a plataforma contendo as soluções de Al e Sr e a simulação do procedimento de transferência da plataforma da balança até o atomizador) e calculada a massa máxima de amostra aplicável dentro da respectiva faixa linear no procedimento proposto (1,5 mg). Cabe ressaltar que a ausência das etapas de decomposição, de diluição da amostra e minimização do risco de contaminação pelo branco, permitiram a obtenção de um valor de limite de detecção $1,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para a técnica utilizada. O valor do LD obtido utilizando a metodologia proposta foi inferior a alguns valores descritos na literatura que usam a absorção molecular para a espécie de AlCl, onde os valores variam de 2,1 a $18 \mu\text{g g}^{-1}$.^{43,58}

O emprego da HR-GF-MAS para petróleo foi feita com o objetivo de mostrar a aplicabilidade do método para petróleo, ainda não utilizada em procedimentos de absorção molecular para posterior determinação de Cl na forma de AlCl. Além disso, a partir dos diversos parâmetros estudados, como faixa linear, massa característica e LD, o procedimento mostrou-se adequado para a determinação de Cl em amostras de petróleo.

4.2 Investigações iniciais sobre a formação da molécula de InCl

A quantidade de trabalhos que abordam a determinação de Cl por espectrometria de absorção molecular a partir da molécula de InCl é bastante escassa^{54-56,66,71,72}. Adicionalmente, os procedimentos e condições experimentais empregados para geração da molécula diatômica de InCl em fase de vapor não são

⁴³ Heitmann, U., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1314-1320.

⁵⁴ Mofolo, R. M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 423-438.

⁵⁵ Dittrich, K., *et al.*, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 324 (1986) 497-506.

⁵⁶ Huang, M. D., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 959-964.

⁵⁸ Fechetia, M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 98-101.

⁶⁶ Shepard, M. R., *et al.*, *Applied Spectroscopy* 52 (1988) 430-437.

⁷¹ Dittrich, K., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 39 (1984) 349-363.

⁷² Haraguchi, H., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 30 (1975) 535-545.

claramente discutidos na literatura e, assim como observado para a molécula de AlCl, não foi elucidado até o momento o mecanismo envolvido na formação dessas espécies em fase de vapor.

Apesar da molécula de InCl possuir uma energia de dissociação (4,5 eV) menor que a da molécula de AlCl (5,1 eV), ela é considerada uma molécula estável e tem sido utilizada para a determinação de cloro por GF-MAS.⁷²

Dessa forma, em virtude da limitação de trabalhos utilizando a molécula de InCl para determinação de Cl em diferentes tipos de amostras, as condições iniciais foram obrigatoriamente avaliadas. As medidas dos sinais de absorção molecular do InCl foram feitas no comprimento de onda de 267,2181 nm. Muito similar ao comprimento de onda utilizado por Huang *et al.*,⁵⁶ que foi de 267,24 nm para a determinação de cloreto. Inicialmente, a formação da molécula de InCl foi investigada a partir da introdução de soluções aquosas de NaCl e de petróleo no forno de grafite.

Assim como observado para a formação da molécula de AlCl, as condições experimentais necessárias para a formação da molécula de InCl em fase de vapor, necessitaram de um excesso de In de pelo menos 100 vezes. Além disso, foi necessária a adição de Sr como modificador químico para estabilização térmica do Cl durante a etapa de piróise.

4.2.1 Formação da molécula de InCl a partir de diferentes compostos contendo Cl

Primeiramente, foram avaliados o perfil e a intensidade do sinal obtido para a molécula de InCl formada a partir de diferentes espécies de cloreto, como cloreto de sódio, ácido clorídrico e clorobenzeno. Como pode ser observado na Figura 13, com exceção da solução de diclorobenzeno, não houve diferença significativa entre as absorvâncias obtidas para as outras duas soluções (ANOVA, $p > 0,05$). Dessa forma, optou-se pela utilização da solução de cloreto de sódio para as demais avaliações.

⁵⁶ Huang, M. D., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 959-964.

⁷² Haraguchi, H., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 30 (1975) 535-545.

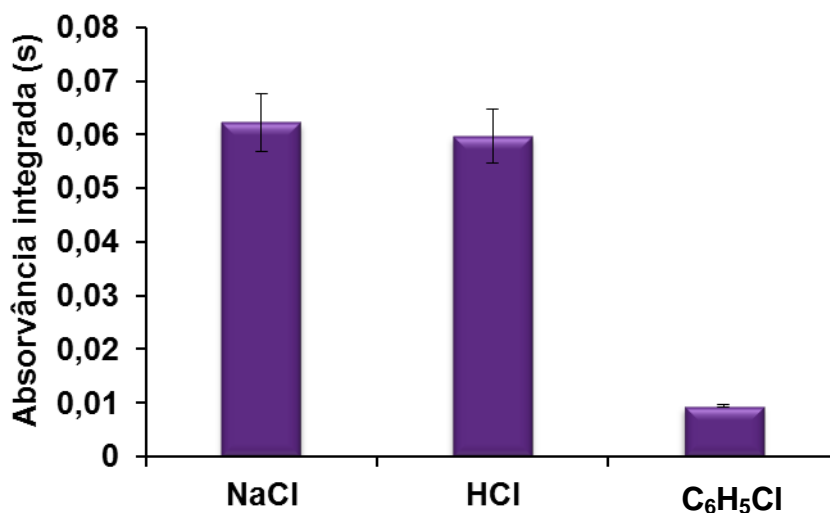


Figura 13. Avaliação de diferentes soluções de cloreto. Solução contendo 20 ng de Cl (10 μ L da solução contendo 2 mg L⁻¹ de Cl), massa de Sr 40 μ g, massa de In 2 μ g, temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2100 °C, respectivamente (n = 3). Utilizando 5 pixel.

4.2.2 Influência da adição de Sr sobre a formação do InCl

Não foi encontrado nenhum trabalho que trata da utilização de modificador químico para as determinações utilizando a molécula de InCl. Entretanto, neste trabalho, optou-se pela avaliação da solução de Sr como modificador químico, tendo em vista os bons resultados obtidos nos experimentos realizados com a molécula de AlCl.

Assim, foi avaliado o efeito da adição de Sr na formação da molécula de InCl, conforme os resultados mostrados na Figura 24. Foram utilizadas alíquotas contendo 40 μ g de Sr sobre a plataforma e em seguida, a solução foi submetida a uma etapa prévia de secagem (130 °C por 130 s). Após essa etapa, a plataforma foi inserida na balança e esta foi tarada para a pesagem da amostra de petróleo (cerca de 1 mg), sendo novamente introduzida no forno para realização do programa de aquecimento. Para a avaliação com a solução de NaCl, foram adicionados 2 μ g de In e 20 ng de Cl, sem a necessidade de secagem prévia da plataforma.

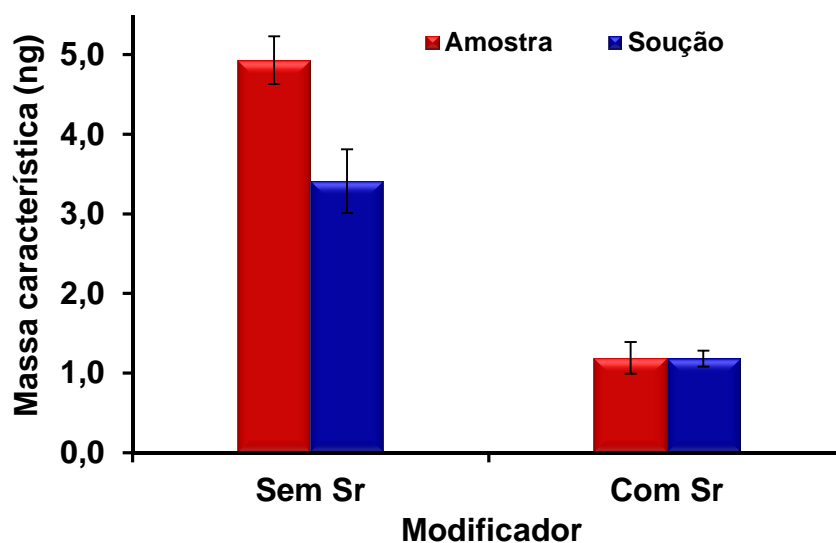


Figura 14. Avaliação da presença de Sr como modificador químico. Solução contendo 20 ng de Cl (10 μL da solução contendo 2 mg L^{-1} de Cl), massa de Sr 40 μg , massa de In 2 μg , massa de amostra 1,0 mg (Amosta A). Temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente (n = 3). Utilizando 5 pixel.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 14, a adição de Sr minimizou as perdas de Cl durante a pirólise permitindo a obtenção de menores valores de massa característica.

4.2.3 Influência da massa de In na formação do InCl

Após a verificação da necessidade da utilização de Sr como modificador químico e da escolha de NaCl como solução padrão para as posteriores análises, foi feito o estudo da massa de In necessária para formação da molécula. Foram avaliadas massas de 1 a 4 μg , além de uma condição na ausência de In, e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 15.

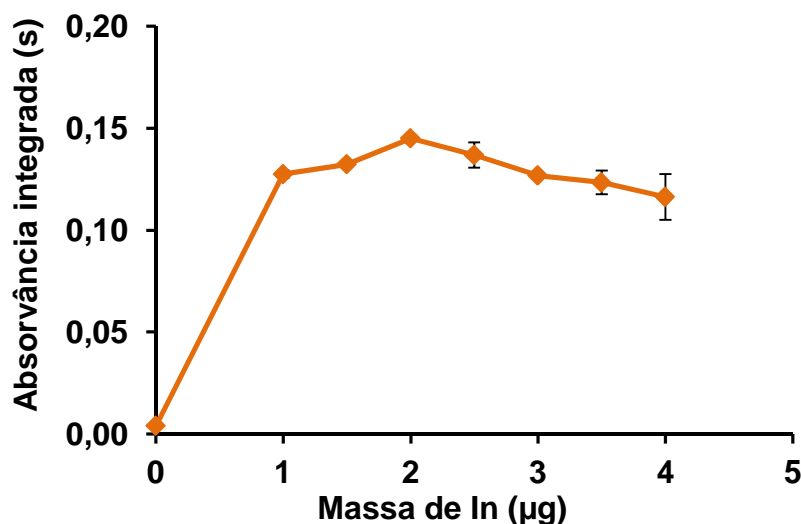


Figura 15. Avaliação da massa de In sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do InCl. Solução contendo 20 ng de Cl ($10 \mu\text{L}$ da solução contendo 2 mg L^{-1} de Cl), massa de $40 \mu\text{g}$ de Sr, temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente ($n = 3$). Utilizando 5 pixel.

É possível verificar a necessidade de adição de massas de In superiores a $1 \mu\text{g}$ para formação da molécula de InCl, conforme resultados mostrados na Figura 15. Aparentemente, não foram observadas diferenças significativas para massas de In compreendidas entre 1 e $4 \mu\text{g}$ (ANOVA, $p > 0,05$). Contudo, como condição de compromisso, foi estabelecida a massa de $2 \mu\text{g}$ de In, a qual foi empregada para os demais experimentos.

4.2.4 Influência da massa de Sr na formação do InCl

Para a avaliação da massa de Sr mais adequada como modificador químico, foi avaliada uma faixa de massas de 10 a $120 \mu\text{g}$ de Sr conforme mostrado na Figura 16.

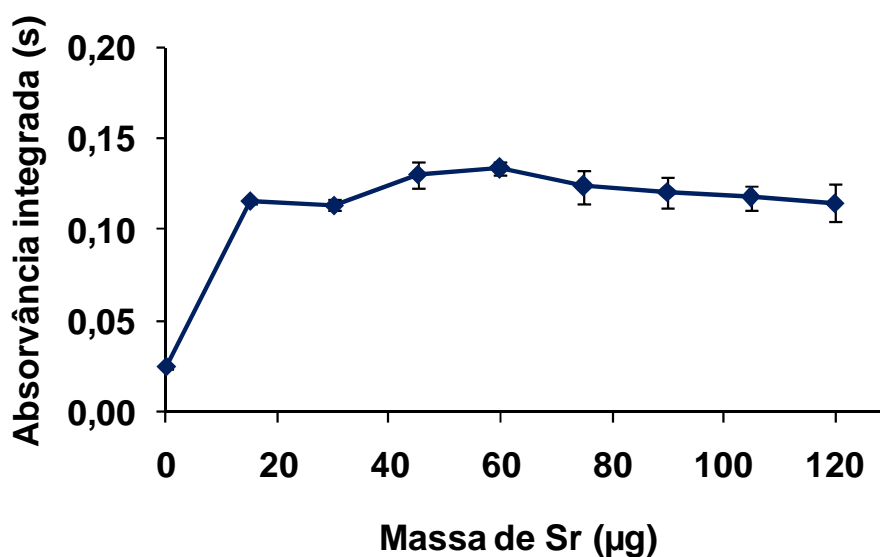


Figura 16. Avaliação da massa de Sr sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do InCl. Solução contendo 50 ng de Cl (10 µL da solução contendo 5 mg L⁻¹ de Cl), massa de In 2 µg, temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 °C, respectivamente (n = 3). Utilizando 5 pixel.

A condição mais adequada, relacionada à maior absorvância e também a um baixo RSD, foi obtida para a massa de 60 µg de Sr. Com a utilização de massas superiores a 60 µg de Sr, não foram observadas diferenças significativas para as absorvâncias obtidas (ANOVA, $p > 0,05$).

4.2.5 Curvas de pirólise e vaporização para a molécula de InCl

Após a definição das condições relacionadas à quantidade de In e Sr para formação da molécula de InCl em fase gasosa, foi feita a avaliação das temperaturas a serem utilizadas nas etapas de pirólise e vaporização.

Devido à dificuldade de se utilizar massas idênticas de petróleo para a construção das curvas, e com o objetivo de comparar os resultados com os valores obtidos para a solução de referência, o sinal de absorvância integrado foi normalizado em relação à massa de amostra utilizada.

Como se trata da mesma amostra de petróleo utilizada para avaliação da molécula de AlCl, foi observada a formação de fumaça no interior do tubo de grafite a partir da temperatura de 400 °C. Desta forma, a temperatura da primeira etapa de

pirólise foi estabelecida em 400 °C, durante o tempo de 150 s, a fim de garantir que no caso de utilização de massas maiores de amostra, o tempo fosse suficiente para a liberação completa dos compostos gasosos.

A curva de pirólise para a formação da molécula de InCl a partir da amostra de petróleo foi obtida nas temperaturas de 400 a 800 °C, e temperatura de atomização de 2100 °C. Foram utilizadas massas de amostra entre 0,8 e 1,0 mg. Para a curva de pirólise da solução de referência, alíquotas de 10 µL de solução de NaCl contendo 20 ng de Cl foram introduzidas no forno de grafite. Os resultados obtidos para as curvas de pirólise para a amostra de petróleo e a solução de referência estão mostrados na Figura 17.

De acordo com os resultados obtidos, a temperatura de pirólise de 700 °C foi a condição que resultou no sinal de maior intensidade para a molécula de InCl, sendo essa a temperatura escolhida para a avaliação das condições de vaporização. Nesse sentido, foram avaliadas temperaturas de 1800 a 2300 °C, com um tempo de integração de 5 s.

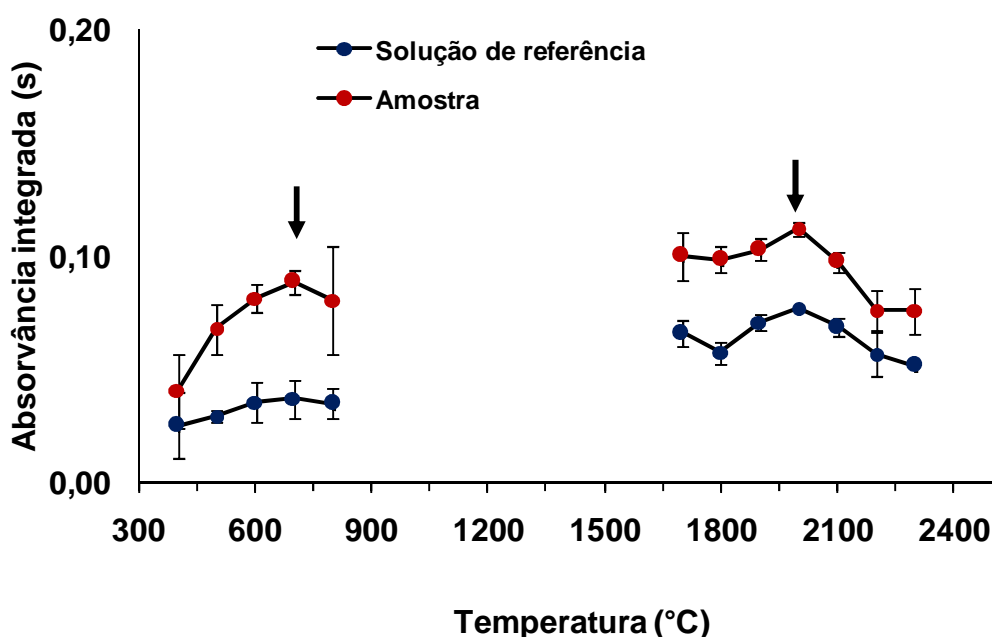


Figura 17. Curvas de temperaturas de pirólise e vaporização para Cl usando solução de referência aquosa (●) contendo 50 ng de Cl (10 μL de solução contendo 5 mg L⁻¹ de Cl) e curvas de pirólise e vaporização usando amostra de petróleo A (●) (0,9 mg) + 2 μg de In + 60 μg de Sr. Temperatura de pirólise durante a curva de vaporização: 700 °C; e temperatura de vaporização durante a curva de pirólise: 2100 °C. Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1,0 mg de amostra (n = 3). Utilizando 5 pixel.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 17, e com o objetivo de estabelecer condições de temperatura semelhantes para amostras e solução de referência, a temperatura de atomização foi fixada em 2000 °C, com tempo de integração do sinal de 5 s, o qual foi adequado para completa aquisição do sinal obtido. Dessa maneira, para os estudos posteriores, as temperaturas de pirólise e vaporização foram de 700 °C durante 150 s, e 2000 °C durante 5 s, respectivamente.

Para verificar a semelhança de sensibilidade entre a solução de referência e a amostra, uma massa de cerca de 1 mg da amostra de petróleo identificada como A foi inserida no forno de grafite. A amostra utilizada foi anteriormente caracterizada quanto à concentração de cloro, por MIC-IC, e o valor determinado foi de $12,8 \pm 1,3 \mu\text{g g}^{-1}$.

Para a amostra de petróleo, a massa característica determinada foi de 1,7 ng, a qual foi muito similar à obtida para a solução de referência, de 1,5 ng. Esses

valores não apresentaram diferença significativa entre si (teste *t-Student*, $p > 0,05$), possibilitando a calibração com soluções de referência para posterior análise das amostras de petróleo. Os perfis dos sinais obtidos para a amostra de petróleo e da solução de referência contendo cloreto estão mostrados na Figura 18.

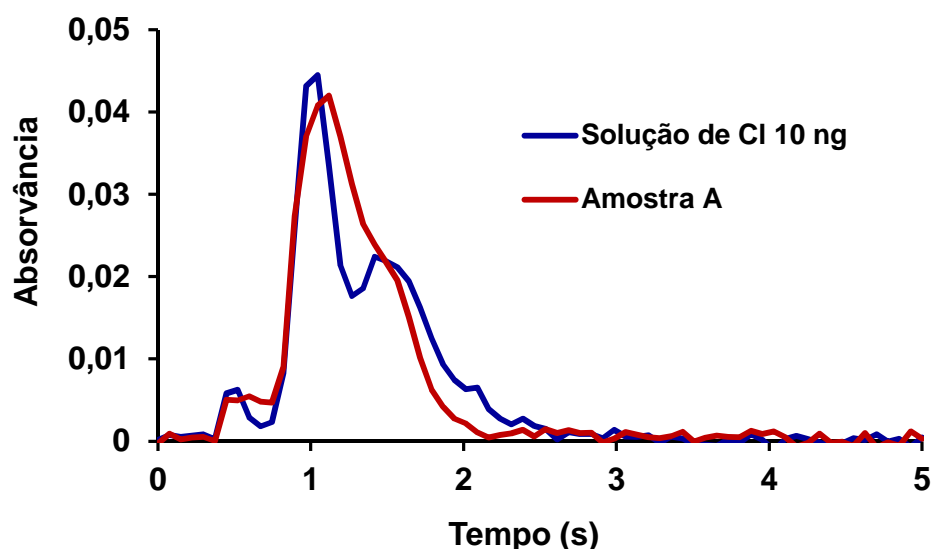


Figura 18. Sinais de absorção molecular do InCl. Massa de In: 2 μg ; massa de Sr: 60 μg ; massa de amostra 1,0 mg (amostra A, $12,8 \pm 1,3 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cl); massa de Cl: 10 ng. Temperatura de pirólise: 700 $^{\circ}\text{C}$ e temperatura de vaporização: 2000 $^{\circ}\text{C}$. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. Absorvância integrada para a solução de referência e para a amostra foram iguais a 0,02987 e 0,03027 s, respectivamente. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.

De acordo com os perfis dos sinais mostrados na Figura 18, é possível observar que, como já comentado anteriormente, tanto o sinal da solução de referência para InCl quanto o sinal da amostra foram completamente integrados em 5 s.

4.2.6 Espectro de absorção molecular para InCl

Os sinais referentes à absorção da molécula InCl obtidos com o sistema HR-GF-MAS estão mostrados na Figura 19, na qual é possível observar o sinal referente

ao uso da solução de referência contendo 10 ng de Cl (Figura 19 A) e o sinal obtido pela absorção do InCl a partir de uma massa de 1,0 mg da amostra de petróleo (Figura 19 B). Além do comprimento de onda principal em 267,2181 nm da molécula de InCl, pode-se observar outra raia de absorção na proximidade do comprimento de onda principal. Como foram utilizados 5 pixel, provavelmente, além da banda situada no comprimento de onda principal a vizinhança também está sendo integrada. Aparentemente, não há prejuízo na exatidão e precisão dos resultados.

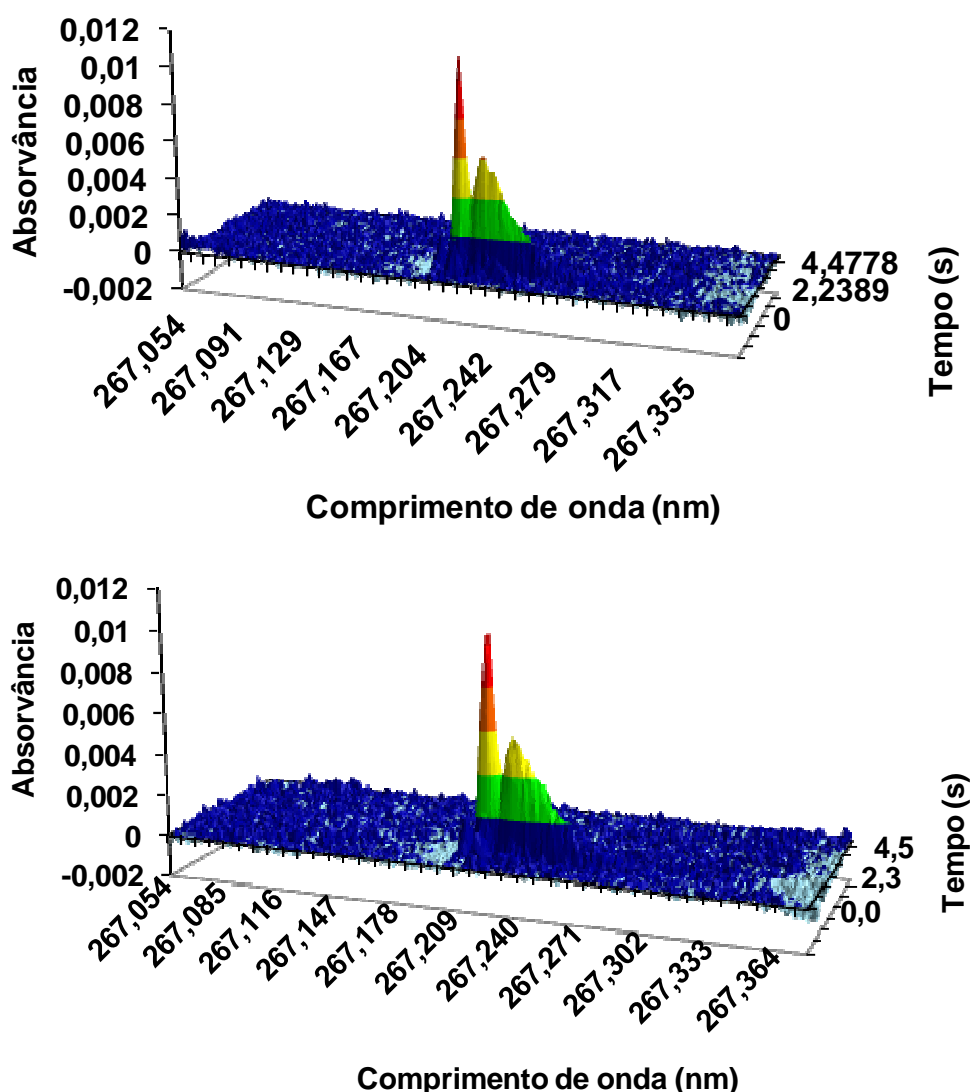


Figura 19. Perfil do sinal analítico obtido para a molécula de InCl para 10 ng de Cl a partir da solução e referência de NaCl (10 μ L da solução contendo 1 mg L⁻¹ de Cl) e para a amostra de petróleo A. Massa de In: 2 μ g; massa de Sr: 60 μ g, massa de amostra 1,0 mg. Temperatura de pirólise: 700 °C e temperatura de vaporização: 2000 °C.

Os sinais mostrados na Figura 19 apresentam perfis bastante similares, apesar das diferenças de matriz, além de não ser observada nenhuma espécie com absorvância significativa na região de absorção da molécula de InCl, ao longo de uma faixa de 0,260 nm. Assim como foi avaliado para a molécula de AlCl, os diferentes modos de correção estão mostrados na Figura 20, utilizando o comprimento de onda de 267,2181 nm.

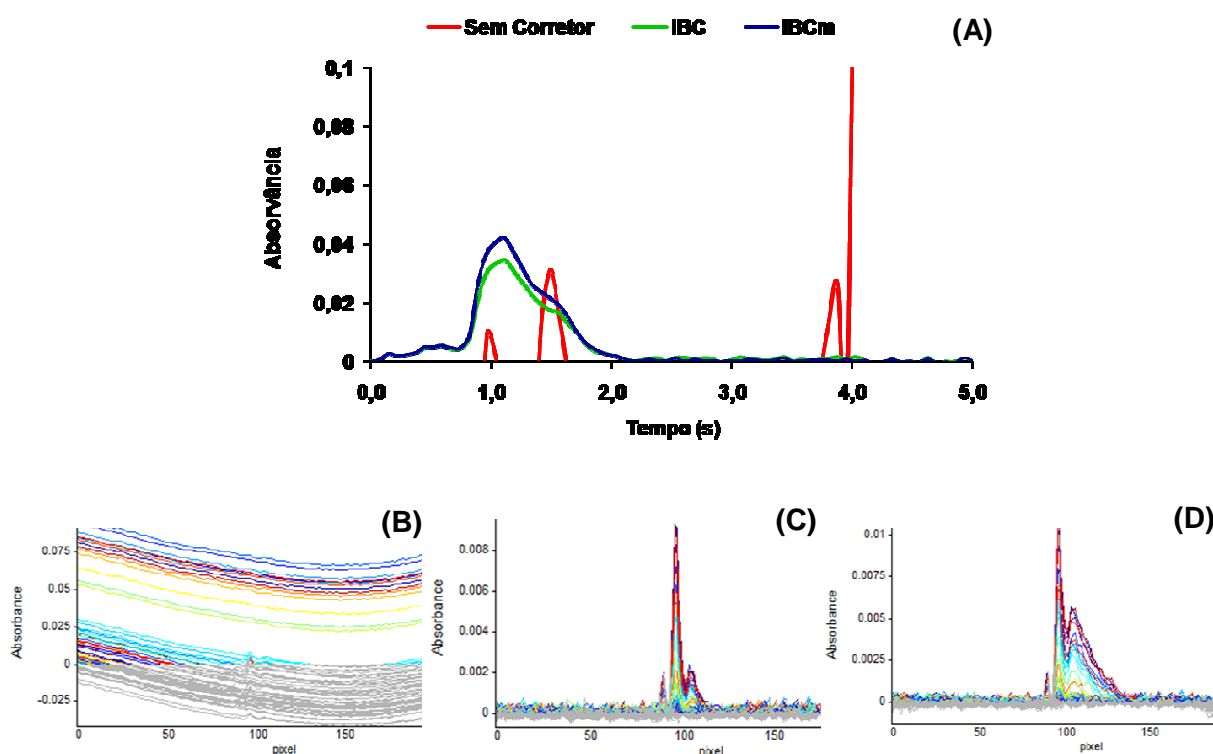


Figura 20. Avaliação dos sinais obtidos a partir dos diferentes modos de correção. (A) Representação dos 3 modos de correção. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. (B) Modo sem correção. (C) Modo de correção IBC. (D) Modo de correção IBCm. Os gráficos foram obtidos a partir de 1,0 mg da amostra de petróleo A ($12,8 \mu\text{g g}^{-1}$). Massa de In: $2 \mu\text{g}$; massa de Sr: $60 \mu\text{g}$. Temperatura de pirólise: $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de vaporização: $2000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conforme mostrado na Figura 20 A, quando nenhum modo de correção é aplicado, é obtido um sinal com perfil não convencional para a absorção molecular, não correspondente ao sinal da molécula de InCl, mas possivelmente gerado por algum tipo de interferência. Podendo ser explicado, a partir do sinal mostrado na

Figura 20 B, que representa o sinal obtido sem o modo de correção, porém, em um gráfico 2D. O sinal na forma de um contínuo demonstra que o sinal praticamente não varia nos diferentes pixel monitorados. Por outro lado, quando os sinais são obtidos com os modos de correção IBC e IBCm, são obtidos perfis de sinal característicos de absorção molecular, sendo possível observar que a intensidade da absorvância gerada com o modo de correção IBCm (absorvância de 0,04448) é cerca de 15% mais intensa do que a absorvância gerada a partir do modo de correção IBC (absorvância de 0,03791). Desta forma, o modo de correção IBCm foi utilizado para a aquisição de sinal e correção de fundo para a molécula de InCl.

4.2.7 Calibração para a determinação de Cl utilizando a molécula de InCl

A curva de calibração para a molécula de InCl foi avaliada na faixa de 0 a 80 ng de Cl e a correlação obtida está mostrada na Figura 21, sendo que a linearidade da curva de calibração corresponde a faixa de 0 a 30 ng de Cl. As condições de pirólise e atomização foram fixadas em 700 e 2000 °C, respectivamente.

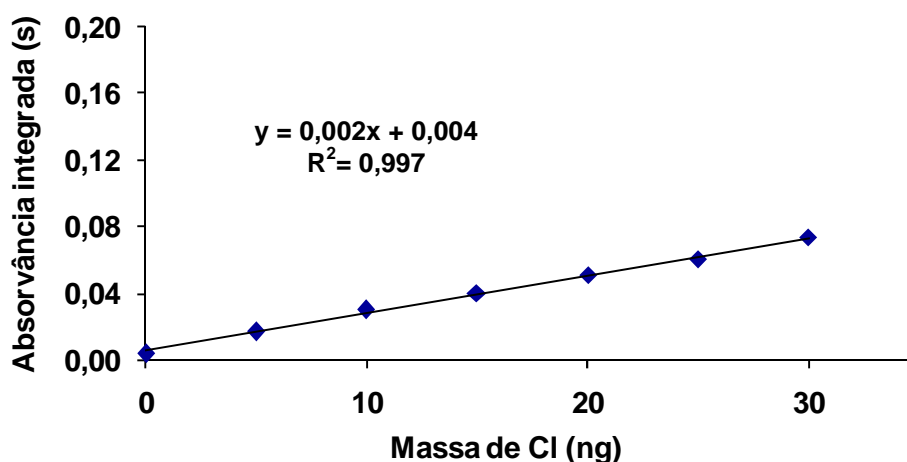


Figura 21. Curva de calibração para a molécula de InCl. Medidas dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de Cl. Reta obtida através da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados. Utilizando 5 pixel.

A partir da aplicação do teste de significância e análise dos resíduos e a faixa linear de 5 a 30 ng de Cl foi estabelecida quando utilizada a molécula InCl.⁶⁷ Após a exclusão de valores fora da faixa linear, foi possível estabelecer uma linearidade de 5,0 a 30 ng de Cl.

4.2.8 Avaliação do efeito da massa de amostra para a molécula de InCl

Conforme já comentado e verificado no item 4.1.8, a avaliação da massa de amostra é um importante parâmetro a ser avaliado. Dessa forma, foi necessário um estudo da faixa de massa de amostra adequada para a obtenção de resultados precisos e exatos. Esse estudo foi feito com a amostra de petróleo A, variando-se as massas entre 0,4 e 2,0 mg. Os valores determinados foram agrupados em 9 conjuntos de massa para posterior avaliação estatística (ANOVA, $p > 0,05$) e os resultados estão mostrados na Figura 22.

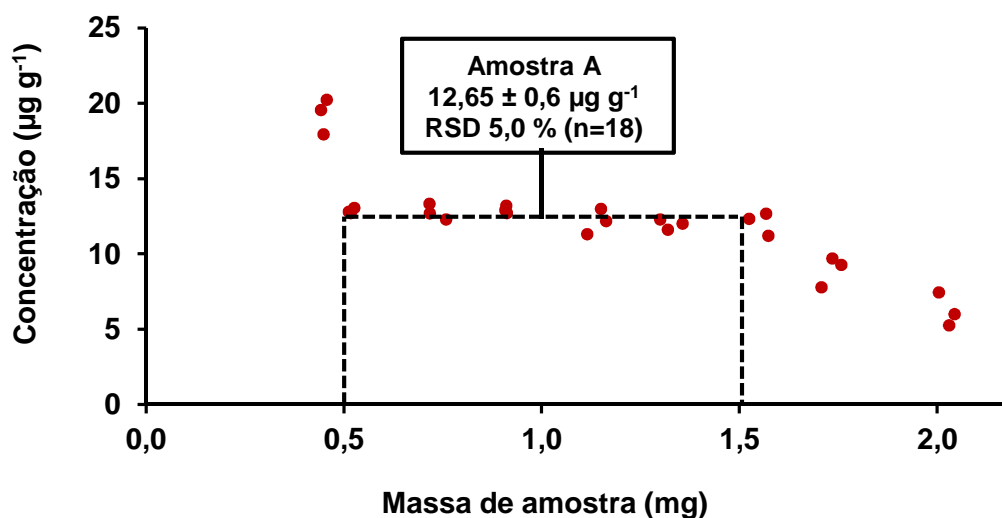


Figura 22. Avaliação da massa de amostra utilizada para determinação de Cl. (●) Representa uma determinação para a amostra de petróleo A. A linha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas verticais indicam os limites de massa a serem utilizadas para análise de petróleo. Utilizando 5 pixel.

O estudo da massa de amostra introduzida no atomizador demonstrou a possibilidade de se empregar massas entre 0,5 e 1,5 mg de petróleo, sem diferença

⁶⁷ de Lima Ribeiro, F. A., et al., *Química Nova* 31 (2008) 164-171.

significativa em relação aos valores obtidos para Cl. Considerando os resultados obtidos nessa faixa de massa, a concentração de Cl foi de $12,65 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$ e o RSD obtido foi de 5,0% ($n = 18$). Os trabalhos disponíveis na literatura pesquisada não descrevem um estudo sistemático relacionado à faixa de massa que pode ser utilizada, mas apenas as quantidades utilizadas.

4.2.9 Estudo da influência de cátions sobre o sinal de absorção molecular do InCl

O efeito de elementos como Ca, K e Mg também foram avaliados na formação da molécula de InCl. Para uma massa de 20 ng de Cl a partir de uma solução de NaCl, foram empregadas massas de até 100 ng de cada elemento. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 23.

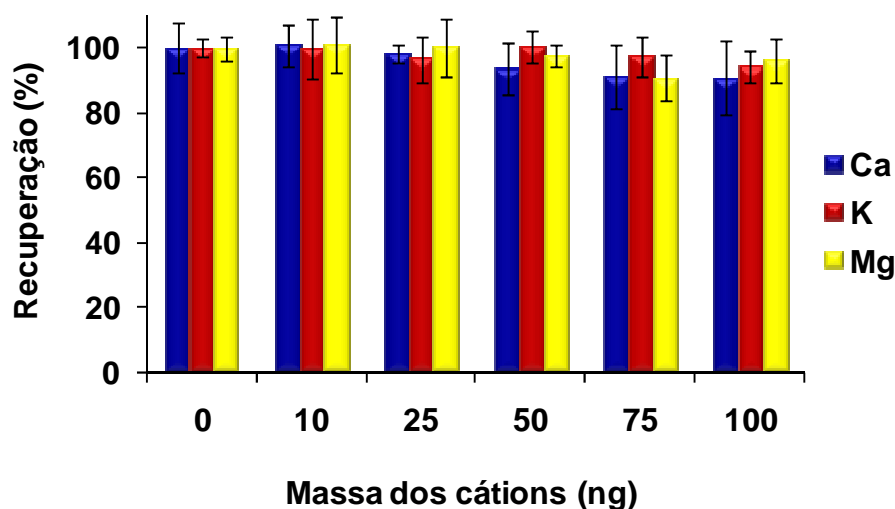


Figura 23. Avaliação da influência de outros cátions sobre o sinal de absorção molecular do InCl em solução de referência. Solução de referência contendo 20 ng de Cl ($n = 3$). Utilizando 5 pixel.

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que não houve efeito de nenhum dos elementos investigados na formação da molécula de InCl, conforme avaliação estatística (ANOVA, $p > 0,05$). Esses resultados são similares aos observados no trabalho de Huang *et al.*,⁵⁶ onde foi avaliado o efeito da presença de

⁵⁶ Huang, M. D., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 959-964.

Ca, K, Mg, Na, Fe e Ga como possíveis interferentes, na concentração de 10.000 mg L⁻¹. Segundo os autores, nenhum dos elementos causou interferências na formação da molécula InCl. Porém, quando foram avaliadas soluções contendo Cu e Ga na concentração de 2000 mg L⁻¹, houve uma redução na intensidade do sinal do InCl de 68% e 75% respectivamente. A diminuição no sinal pode ser explicada em virtude da formação de moléculas estáveis de GaCl e CuCl.

4.2.10 Determinação de Cl em amostras de petróleo e parâmetros de mérito da HR-GF-MAS com InCl

Após o estabelecimento das temperaturas de pirólise, vaporização e verificação dos intervalos de massa utilizada para análise, foi feita a determinação de Cl, na forma de InCl, nas amostras de petróleo utilizando HR-GF-MAS, com a adição de Sr como modificador químico. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 7. A exatidão foi avaliada a partir da comparação com os resultados determinados por MIC-IC, além da análise de um material de referência de petróleo (NIST 1634c).

Tabela 7. Determinação de Cl em petróleo por HR-GF-MAS, utilizando a molécula de InCl e comparação com MIC-IC (n = 5).

Petróleo	MAS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)	MIC-IC ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concordância (%)
A	13,6 \pm 0,3	2,2	12,8 \pm 1,3	106
B	27,9 \pm 2,1	7,7	28,8 \pm 0,6	97
C	22,9 \pm 2,5	11,1	23,9 \pm 1,3	96
D	35,5 \pm 5,2	14,7	36,0 \pm 1,5	99
E	23,7 \pm 0,7	2,8	22,0 \pm 1,3	108
F	43,5 \pm 5,9	13,6	44,5 \pm 0,7	97
NIST 1634c	42,2 \pm 3,8	9	-	94

* Concentração informada (Cl: 45 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Os resultados obtidos para todas as amostras de petróleo foram concordantes com as determinações por MIC-IC. O RSD para o método proposto foi inferior a 15%, o que pode ser considerado uma boa precisão para procedimentos envolvendo a amostragem direta de petróleo. Além da boa precisão, não se observou diferença significativa entre o valor obtido para o CRM e o valor certificado (teste *t-Student*,

nível de confiança de 95%). O LD do método HR-GF-MAS para a molécula de InCl foi estabelecido para a máxima quantidade de amostra aplicável na faixa linear correspondente ao procedimento proposto (1,5 mg). Cabe ressaltar que a ausência das etapas de decomposição, diluição da amostra e minimização dos procedimentos de manipulação permitiram a obtenção de valores de limite de detecção na ordem de $2,3 \mu\text{g g}^{-1}$.

O LD obtido por Dittrich *et al.*⁵⁵ para a determinação de Cl utilizando a molécula de InCl foi reportado como sendo de 3,0 ng, o qual é muito similar do obtido no presente trabalho.

4.3 Investigações iniciais sobre a formação de SrCl

A molécula de SrCl foi recentemente proposta para a determinação de cloro em materiais de referência biológicos utilizando HR-GF-MAS a partir da amostragem direta de sólidos.⁵⁹ Anteriormente, apenas as moléculas de AlCl, InCl e GaCl haviam sido empregadas para a determinação de cloro por absorção molecular. A utilização de uma nova molécula diatômica deve-se, principalmente, por algumas limitações observadas para as demais, como a ocorrência de interferências (Co para a molécula de AlCl, por exemplo) e também a dificuldade quanto à correção de fundo, pois estas moléculas situam-se na faixa de comprimento de onda do baixo UV (comprimentos de onda inferiores a 200 nm), podendo ocorrer interferências provenientes de compostos como CS, O e PO.⁹ Além disso, a utilização da molécula de SrCl permite que somente um único reagente exerça a função de estabilizar o analito durante a pirólise e de formador da molécula diatômica de interesse. A energia de dissociação da SrCl é elevada (409 kJ mol^{-1}) que assegura a sua estabilidade nas condições de temperatura do forno de grafite.

Da mesma forma que para as demais moléculas, não foi reportado até o momento nenhuma proposição com respeito aos mecanismos envolvidos na formação dessa espécie em fase de vapor.

Sendo assim, para os estudos iniciais nesse trabalho, as condições experimentais reportadas por Pereira *et al.*⁵⁹ foram adaptadas e empregadas para a

⁹ Butcher, D. J., *Analytica Chimica Acta* 804 (2013) 1-15.

⁵⁵ Dittrich, K., *et al.*, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 324 (1986) 497-506.

⁵⁹ Pereira, E. R., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 102 (2014) 1-6.

determinação de Cl por HR-GF-MAS. A obtenção dos sinais de absorção molecular do SrCl foram feitas em 635,8620 nm, com a introdução de soluções aquosas de NaCl no forno de grafite, assim como uma amostra de petróleo, conforme as condições operacionais descritas na Tabela 5 (Materiais e Métodos).

Segundo Pereira *et al.*,⁵⁹ a adição de Zr como modificador permanente contribui para o aumento da intensidade do sinal obtido para Sr em aproximadamente 30%, quando comparado com o valor da absorvância integrada obtido sem a adição do modificador permanente. Etapas de pré-tratamento do forno e da plataforma de grafite têm sido empregadas para minimizar a interação da amostra com o material de grafite. Nesses procedimentos, são utilizados elementos formadores de carbetos, antes da etapa de adição da amostra no forno de grafite. No trabalho de Runnels *et al.*⁷³ o forno de grafite foi tratado com elementos formadores de carbetos, como La e Zr. Esse procedimento foi eficiente para a eliminação de interferências na determinação de Be, Cr, Mn e Al em amostras de petróleo.

No caso da formação da molécula de SrCl, pode ocorrer a formação de carbetos de Sr, pois os elementos do grupo dos alcalinos terrosos tem facilidade em formar carbetos.⁷⁴ Por isso, é indicado o uso de modificador permanente como o Zr, o qual formará o carbetos e impedirá a interação do Sr com o grafite, facilitando a formação das espécies moleculares de interesse, como o SrCl.⁷⁵

Dessa forma, foi feita a avaliação da intensidade do sinal obtido para a amostra de petróleo A (escolhida aleatoriamente) com e sem o recobrimento com Zr como modificador permanente. Na Tabela 8 é mostrado o programa de aquecimento utilizado para o recobrimento da plataforma.

Tabela 8. Programa de temperatura para o recobrimento da plataforma com modificador químico permanente.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo (s)
-------	------------------	-----------------------------	-----------

⁵⁹ Pereira, E. R., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 102 (2014) 1-6.

⁷³ Runnels, J. H., *et al.*, *Analytical Chemistry* 47 (1975) 1258-1263.

⁷⁴ Volynsky, A. B., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1607-1644.

⁷⁵ Burylin, M. Y., *et al.*, *Inorganic Materials* 49 (2013) 1264-1271.

Secagem	130	10	100
Pirólise	350	100	25
Atomização	1100	300	5
Limpeza	2300	500	5

A etapa de recobrimento foi realizada com a adição de 40 μL de uma solução contendo 1000 mg L^{-1} de Zr sobre a plataforma de grafite pirolítico. Esse processo foi repetido 15 vezes, resultando em uma deposição de aproximadamente 600 μg do modificador sobre a plataforma, não sendo necessário um novo recobrimento por, pelo menos, 100 etapas de aquecimento.

Na Figura 24 é mostrado o perfil do sinal obtido para a amostra de petróleo A (escolhida aleatoriamente) com e sem o tratamento com Zr como modificador permanente.

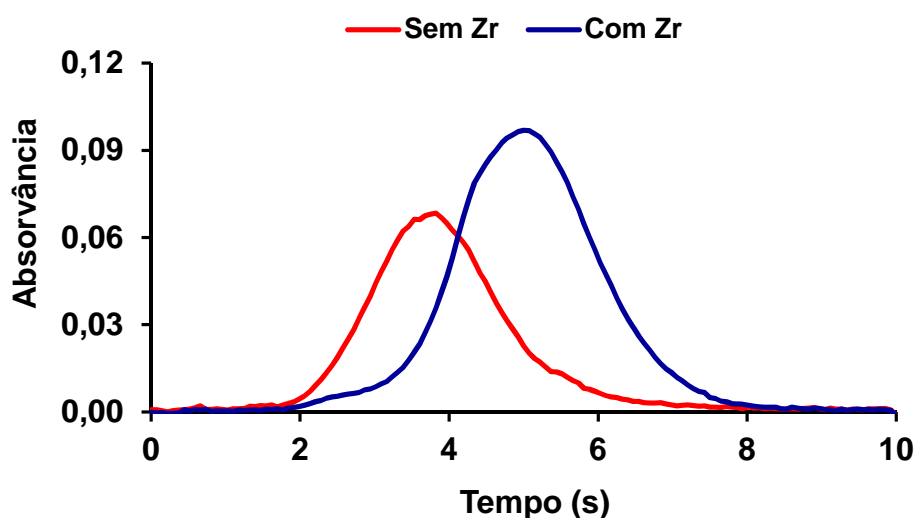


Figura 24. Sinais de absorção molecular do SrCl obtidos para a amostra de petróleo sem o tratamento com modificador permanente e com tratamento com modificador permanente. Massa de Sr: 100 μg , massa de amostra: 0,9 mg. Temperatura de pirólise: 600 $^{\circ}\text{C}$ e temperatura de vaporização: 2100 $^{\circ}\text{C}$. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.

De acordo com os sinais obtidos, pode ser observado que a intensidade do sinal com o recobrimento da plataforma foi maior quando comparado com a

intensidade do sinal obtido sem o modificador permanente. Os valores das absorvâncias integradas foram de 0,14855 s e 0,22918 s, para as condições sem e com recobrimento, respectivamente. Esses resultados demonstram a vantagem da utilização do Zr para o recobrimento da plataforma a fim de se obter uma melhora do sinal de absorção, o qual teve um aumento de cerca de 35% para a condição avaliada.

4.3.1 Formação da molécula de SrCl a partir de diferentes compostos contendo Cl

Primeiramente, foi feita a avaliação do sinal obtido para a molécula de SrCl formada a partir de diferentes espécies de cloreto, como cloreto de sódio, ácido clorídrico e clorobenzeno. Como pode ser observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada**. Figura 25, apenas o sinal para a solução de clorobenzeno teve diferença significativa em relação às outras duas soluções (ANOVA, $p > 0,05$), sendo significativamente inferior. Dessa forma, optou-se pela escolha da solução de cloreto de sódio para as próximas avaliações.

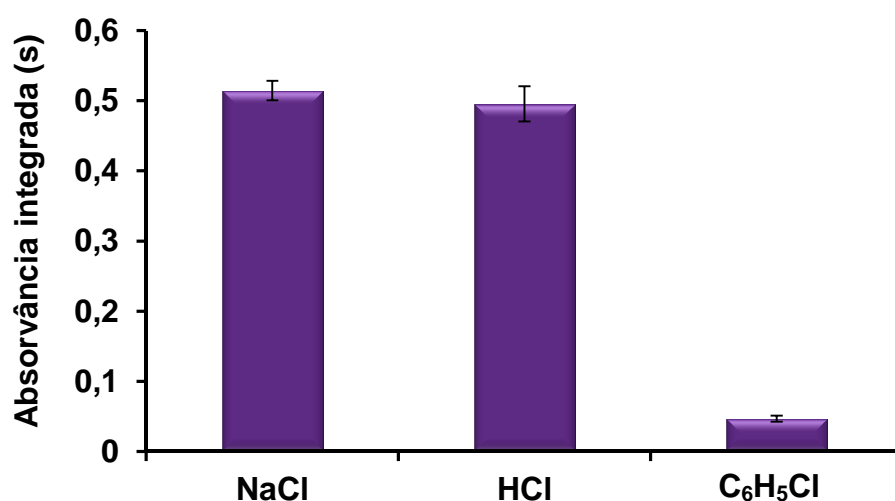


Figura 25. Avaliação de diferentes soluções de cloreto. Solução contendo 20 ng de Cl (10 μL da solução contendo Cl a 2 mg L^{-1}), massa de Sr 100 μg , temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, utilizando a plataforma recoberta com 600 μg de Zr como modificador permanente ($n = 3$). Utilizando 3 pixel.

4.3.2 Influência da adição de Sr sobre a formação do SrCl

Após a avaliação do composto contendo Cl, avaliou-se apenas o sinal obtido com e sem a adição da solução de Sr como modificador químico e formador da molécula de SrCl, conforme mostrado na Figura 26. Como já descrito em testes realizados para as moléculas analisadas anteriormente e para evitar a projeção da amostra, foram adicionadas alíquotas contendo 100 μg de Sr sobre a plataforma e em seguida, a solução foi submetida a uma etapa de secagem (130 $^{\circ}\text{C}$ por 130 s). Após a etapa de secagem, a plataforma foi retirada do interior do forno e colocada sobre a balança para a adição da amostra de petróleo e posterior aplicação do programa de aquecimento.

Para a avaliação do efeito da adição de Sr na solução padrão de cloreto, foram adicionados na plataforma 100 μg de Sr e 20 ng de Cl, sem a necessidade de uma etapa inicial de secagem da solução de Sr. A adição de Sr resultou na obtenção de massas características menores, tanto para a solução de referência quanto para a amostra de petróleo. Conforme mostrado na Figura 26, é notável a necessidade da adição de Sr não apenas como formador de molécula, mas também modificador químico, auxiliando na retenção do analito na etapa de pirólise.

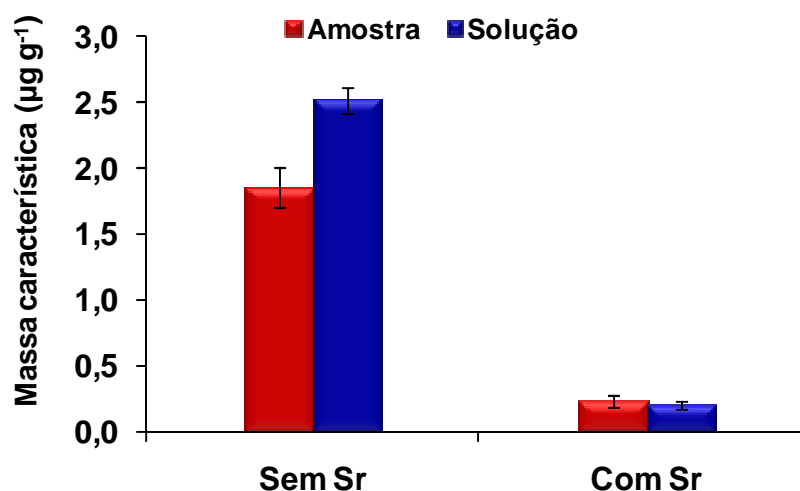


Figura 26. Avaliação da presença de Sr como modificador químico e formador da molécula. Solução contendo 20 ng de Cl (10 µL da solução contendo Cl a 2 mg L⁻¹), massa de Sr 100 µg, massa de amostra de petróleo A 1,0 mg. Temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 °C, respectivamente, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente (n = 3). Utilizando 5 pixel.

4.3.3 Influência da massa de Sr na formação do SrCl

Após a verificação do efeito do Sr no sinal obtido para a solução de referência e para a amostra de petróleo, foi feita a avaliação da massa de Sr necessária para formação da molécula de SrCl. Na Figura 27 estão mostrados os resultados obtidos para a faixa de massa de 50 a 200 µg.

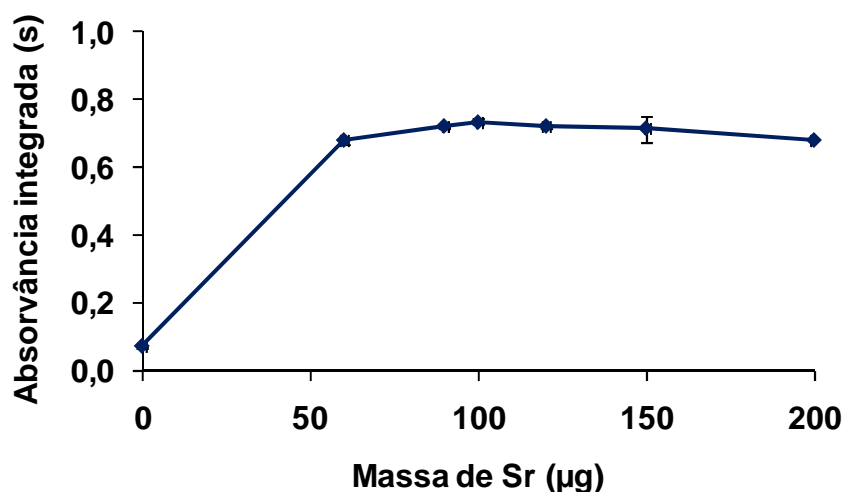


Figura 27. Avaliação da massa de Sr sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do SrCl. Solução contendo 50 ng de Cl (10 µL da solução contendo 5 mg L⁻¹ de Cl), temperaturas de pirólise e vaporização de 600 e 2000 °C, respectivamente, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente (n = 3). Utilizando 3 pixel.

É possível observar que a absorvância se manteve praticamente constante para todas as massas de Sr superiores a 50 µg, não havendo diferença significativa entre todas as condições (ANOVA, $p > 0,05$). Sendo assim, a fim de garantir um excesso de Sr, suficiente para evitar perdas de cloreto e participar da formação da molécula, massa de 100 µg de Sr foi escolhida para os experimentos posteriores envolvendo a molécula de SrCl. Cabe destacar que essa foi a massa empregada no trabalho de Pereira *et al.*⁵⁹ para a determinação de cloro em amostras biológicas.

4.3.4 Curvas de pirólise e vaporização para a molécula de SrCl

As curvas de pirólise e vaporização para a solução de referência aquosa contendo 20 ng de Cl e para a amostra de petróleo foram avaliadas nas faixas de temperatura de 400 a 800 °C e de 1900 a 2400 °C, respectivamente. A introdução das amostras no forno de grafite foi feita da mesma maneira como descrito para as demais moléculas. A partir dos resultados obtidos, foram selecionadas as condições que permitissem um comportamento semelhante da solução de referência e da amostra de petróleo para a formação da molécula de SrCl.

⁵⁹ Pereira, E. R., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 102 (2014) 1-6.

Com relação à etapa de pirólise, a temperatura inicial foi de 400 °C, devido emissão de fumos de dentro do forno durante o aquecimento da amostra. Esse aquecimento foi mantido durante um tempo de 150 s, a fim de eliminar os vapores gerados. A temperatura de atomização foi fixada em 2000 °C para a avaliação da temperatura de pirólise. As massas de amostra variaram entre 0,9 e 1,0 mg. Para a curva de pirólise da solução de referência, alíquotas de 10 µL de solução de referência contendo 50 ng de Cl foram introduzidas no forno de grafite. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 28.

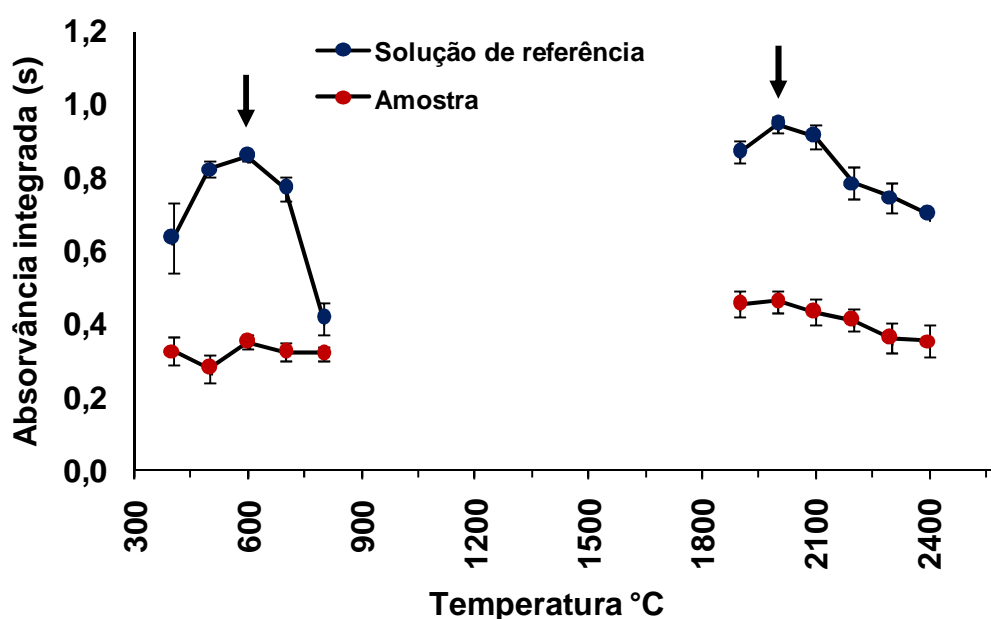


Figura 28. Curvas de temperaturas de pirólise e vaporização para Cl usando solução de referência aquosa (●) contendo 50 ng de Cl (10 µL de solução contendo 5 mg L⁻¹ de Cl) e curvas de pirólise e vaporização usando petróleo A (●) (0,9 - 1,0 mg) + 60 µg de Sr. Temperatura de pirólise durante a curva de vaporização: 600 °C; e temperatura de vaporização durante a curva de pirólise : 2000 °C. Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra, utilizando a plataforma recoberta com 600 µg de Zr como modificador permanente (n = 3). Utilizando 3 pixel.

De acordo com as curvas mostradas na Figura 28, a temperatura de pirólise de 600 °C resultou nos maiores valores de absorvância integrada para a molécula de SrCl. Essa temperatura foi mantida para a avaliação da temperatura de atomização, na faixa de 1900 a 2400 °C, com um tempo de integração de 10 segundos.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 28, e com o objetivo de estabelecer condições de temperatura semelhantes para amostras e solução de referência, a temperatura de atomização foi fixada em 2000 °C, com tempo de integração do sinal de 10 s, o qual foi adequado para completa aquisição do sinal obtido. Dessa maneira, para os estudos posteriores, as temperaturas de pirólise e atomização foram de 600 °C durante 150 s e 2000 °C durante 10 s, respectivamente.

Para a amostra de petróleo A, a qual foi previamente caracterizada quanto à concentração de cloro ($12,8 \pm 1,3 \mu\text{g g}^{-1}$), a massa característica média foi de 0,17 ng, a qual foi muito similar à obtida para a solução de referência, de 0,16 ng. Sendo que a absorvância integrada para a solução de referência e para a amostra de petróleo foram de 0,26583 e 0,25236 s, respectivamente. Os valores das massas características para Cl não apresentaram diferença significativa entre si (teste *t-Student*, $p > 0,05$), possibilitando a calibração com soluções de referência para posterior análise das amostras de petróleo. Os perfis dos sinais obtidos para a amostra de petróleo e da solução de referência contendo cloro estão mostrados na Figura 29.

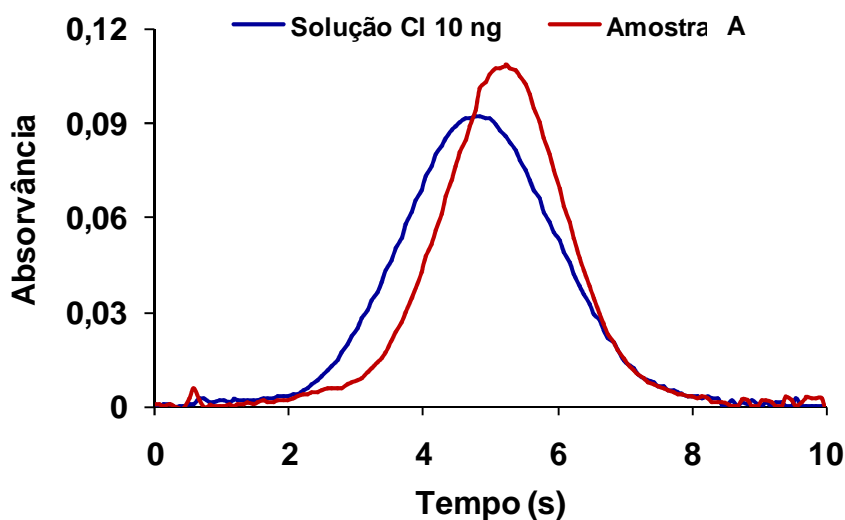


Figura 29. Sinais de absorção molecular do SrCl obtidos para a comparação das massas características entre a amostra de petróleo A e a solução de referência de Cl contendo 20 ng. Massa de Sr: 100 μg . Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2000 °C, utilizando a plataforma recoberta com 600 μg de Zr como modificador permanente. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector.

No trabalho reportado desenvolvido por Pereira *et al.*,⁵⁹ a massa característica obtida para as amostras de materiais de referência biológicos foi de 0,17 ng, o qual é similar aos valores obtidos com o método proposto para análise de petróleo.

4.3.5 Espectro de absorção molecular para SrCl

Os sinais obtidos por HR-GF-MAS, referentes à absorção da molécula de SrCl, estão mostrados na Figura 30. É possível observar, além da raia da absorção principal em 635,8620 nm, outras raia de absorção (635,5886, 635,6811, 636,0513, 636,2364 nm) nas quais a molécula de SrCl também absorve. Além disso, observa-se que o monocromador do espectrômetro apresenta resolução suficiente para evitar interferências das linhas secundárias sob a linha principal.

É possível verificar uma similaridade entre os espectros para a solução de NaCl contendo 10 ng de Cl (Figura 30 A) e para uma massa de 1,0 mg de petróleo (Figura 30 B).

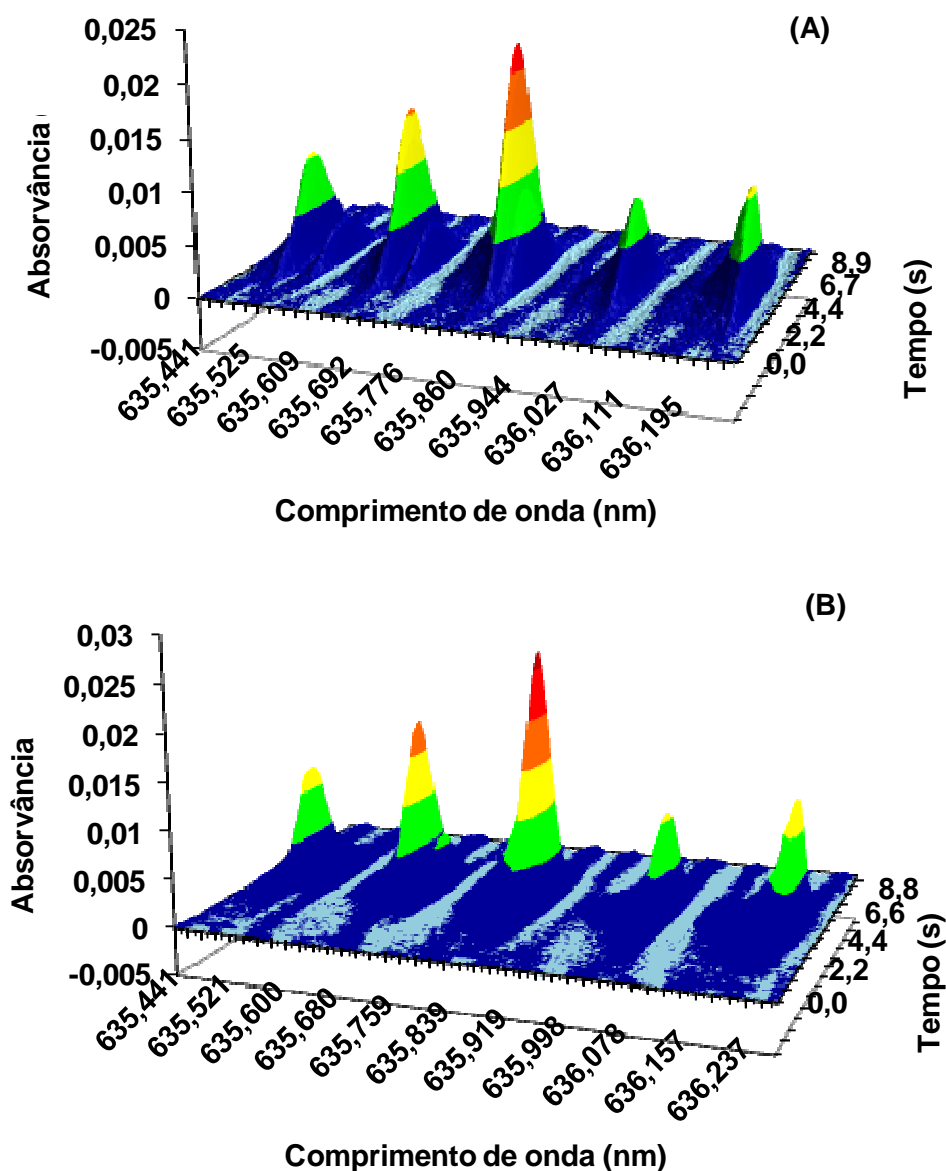


Figura 30. Perfil do espectro obtido para a molécula de SrCl para 10 ng de Cl a partir de uma solução de referência de NaCl (10 μ L da solução contendo 1 mg L⁻¹ de Cl) e para a amostra de petróleo A (1,0 mg). Massa de Sr: 100 μ g. Temperatura de pirólise: 600 °C e temperatura de vaporização: 2000 °C, utilizando a plataforma recoberta com 600 μ g de Zr como modificador permanente. Utilizando 3 pixel.

Apesar da diferença de matriz entre o padrão e a amostra, a similaridade nos espectros sugere que o processo de atomização é mantido para ambas as condições. Entretanto, diferentemente das demais moléculas avaliadas, são observados sinais de espécies com absorvância significativa na região de absorção da molécula de SrCl, ao longo de uma faixa de 0,260 nm. Esses sinais podem ser

provenientes dos diferentes estados de energia da própria molécula de SrCl, devido ao fato de que com o aumento da concentração de Cl os sinais laterais aumentam proporcionalmente.

Conforme já comentado no item 4.1.5, a respeito dos modos de correção disponíveis no equipamento utilizado, foram obtidos perfis do sinal de absorvância para a molécula de SrCl nas diferentes condições. Os perfis dos sinais de absorvância para a molécula de SrCl estão mostrados na Figura 3, utilizando o comprimento de onda de 635,8620 nm.

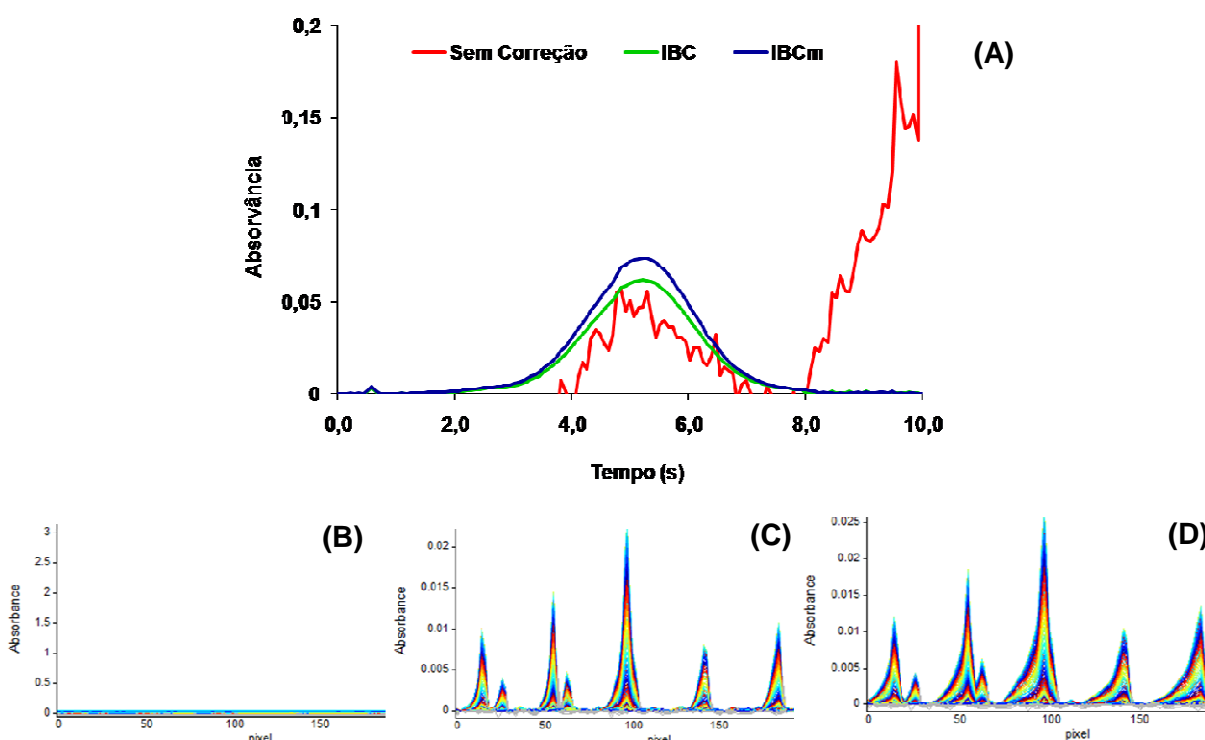


Figura 31. Avaliação dos sinais obtidos a partir dos modos de correção. (A) Representa os 3 modos de correção. Para representar o perfil dos sinais avaliados foram somados os 5 pixel centrais do detector. (B) Modo sem correção. (C) Modo de correção IBC. (D) Modo de correção IBCm. Os gráficos foram obtidos a partir da amostra de petróleo A (1,0 mg). Massa de Sr: 100 μ g. Temperatura de pirólise: 600 $^{\circ}$ C e temperatura de vaporização: 2000 $^{\circ}$ C, utilizando a plataforma recoberta com 600 μ g de Zr como modificador permanente. Utilizando 3 pixel.

Da mesma forma como para as demais moléculas avaliadas, quando nenhum modo de correção é empregado (Figura 31 A), é obtido um sinal bastante ruidoso e com perfil não transiente para a absorção molecular da espécie SrCl. Por outro lado,

quando são aplicados os modos de correção IBC e IBCm, é possível observar um perfil transiente do sinal de absorção. A intensidade da absorvância gerada com o modo de correção IBCm (absorvância de 0,08140) foi cerca de 23% superior à intensidade obtida com o modo de correção IBC (absorvância de 0,06241). Por esse motivo, o modo de correção IBCm foi selecionado para a aquisição e correção do sinal para a molécula de SrCl.

4.3.6 Calibração para a determinação de Cl utilizando a molécula de SrCl

Uma vez que não foram observadas diferenças nas massas características obtidas para as soluções de referência e a amostra de petróleo, a calibração foi feita utilizando soluções aquosas contendo cloreto. Na Figura 32 é mostrada a curva de calibração para a molécula de SrCl obtida com soluções de referência de NaCl e a respectiva equação da reta, obtida pelo método dos mínimos quadrados ordinários.

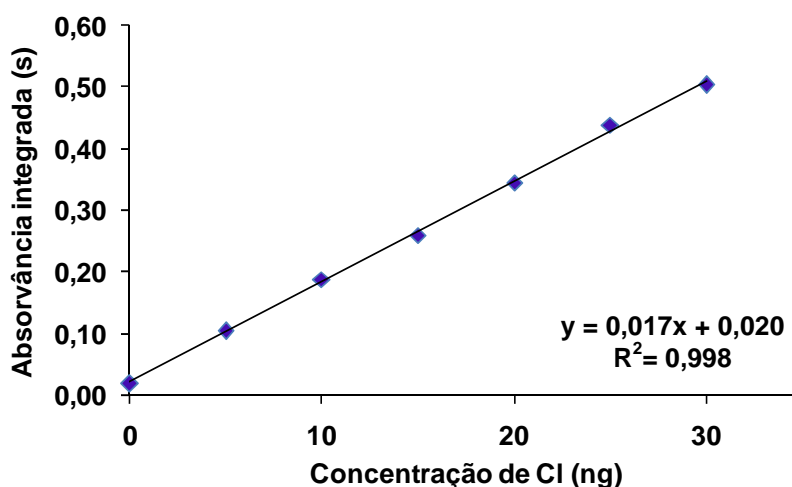


Figura 32. Curva de calibração para a molécula de SrCl, em solução de referência aquosa. Medidas dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de Cl. Reta obtida através da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados. Utilizando 5 pixel.

A avaliação da faixa linear para a calibração com a molécula de SrCl foi feita utilizando testes de significância e análise dos resíduos, constatou-se que a linearidade é observada na faixa de 5,0 a 30 ng de Cl.

4.3.7 Avaliação do efeito da massa de amostra para a molécula SrCl

O estudo da faixa de massa adequado ao método de análise foi feito com a amostra de petróleo A, variando-se as massas entre 0,4 e 2,0 mg. Os valores determinados foram agrupados em 8 conjuntos de massa para posteriormente avaliação estatística. A avaliação desse parâmetro foi feita a partir da obtenção de uma relação da concentração de Cl determinada em função da massa de amostra introduzida no atomizador, conforme mostrado na Figura 33.

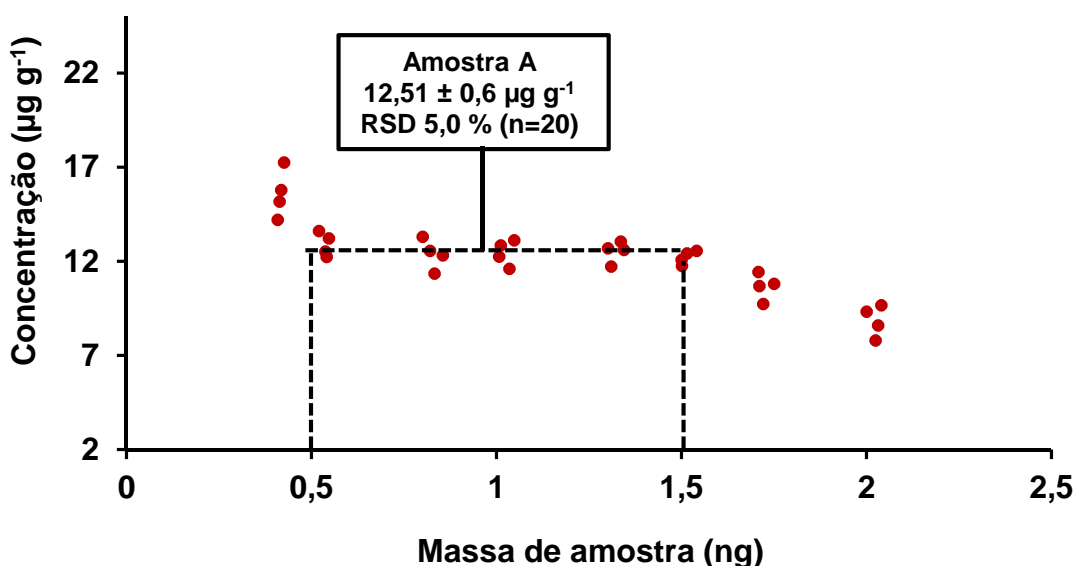


Figura 33. Avaliação da massa de amostra introduzida no vaporizador para determinação de Cl. (●) Representa uma medida da amostra A. A linha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas verticais indicam o intervalo adequado de massa de amostra introduzida no vaporizador.

Para a análise quantitativa, a curva de calibração foi obtida a partir de soluções de referência de NaCl na faixa de 5 a 30 ng de Cl. Para a amostra A, a concentração média de Cl, considerando a faixa de massas na qual os resultados foram estatisticamente semelhantes (ANOVA, $p > 0,05$), foi de $12,51 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$. Desta forma, o estudo da massa de amostra introduzida no atomizador demonstrou a possibilidade de se empregar massas entre 0,5 e 1,5 mg de amostra, sem diferença significativa em relação aos valores obtidos para Cl. O RSD obtido a partir da média de todas as concentrações determinadas na faixa de massa de 0,5 a 1,5

mg foi de 5,0% (n = 20), que é bastante satisfatório para procedimentos empregando a amostragem direta de petróleo.

4.3.8 Estudo da influência de cátions sobre o sinal de absorção molecular do SrCl

Conforme observado nos perfis das curvas de vaporização da amostra de petróleo (Figura 28), os constituintes da matriz parecem não influenciar significativamente sobre a liberação do Cl em fase vapor, já que os sinais têm perfil similar ao da solução de referência aquosa. Entretanto, foi investigado o efeito de elementos como Ca, K e Mg no sinal de absorção da molécula de SrCl, quando misturados à solução de referência de NaCl contendo 20 ng de Cl. Nessa avaliação, foram utilizadas massas de cada elemento na faixa de 0 a 100 ng. Foram utilizados volumes de 10 μ L de cada solução contendo os possíveis interferentes e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 34.

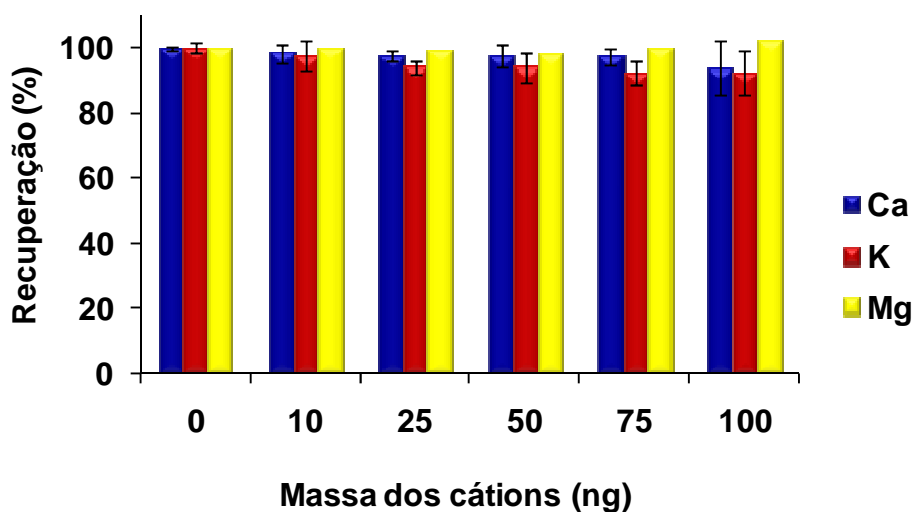


Figura 34. Avaliação da influência de Ca, K e Mg sobre o sinal de absorção da molécula de SrCl. Solução de referência contendo 20 ng de Cl, utilizando a plataforma recoberta com 600 μ g de Zr como modificador permanente (n = 3). Utilizando 3 pixel.

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que não houve efeito dos cátions investigados na formação da molécula de SrCl, conforme avaliação estatística (ANOVA, $p > 0,05$). Além dos elementos investigados, não há trabalhos

que tratam de outras possíveis interferências na determinação de cloro por absorção molecular a partir da molécula de SrCl. Adicionalmente, foi feito um experimento com uma mistura de 100 ng de cada um dos cátions para avaliar a possibilidade de ocorrência de interferências na dos três elementos concomitantemente, mas também não foi observada nenhuma alteração em relação ao sinal obtido para a molécula de SrCl.

4.3.9 Determinação de Cl em amostras de petróleo e parâmetros de mérito da HR-GF-MAS com SrCl

Após o estabelecimento das temperaturas de pirólise, vaporização e intervalo de massa de amostra para análise por HR-GF-MAS, foi feita a determinação de Cl nas amostras de petróleo a partir da formação da molécula de SrCl. Os resultados obtidos para as amostras e para o CRM de petróleo estão mostrados na Tabela 9. A exatidão foi avaliada a partir da comparação com o valor informado para o CRM e com os resultados determinados por MIC-IC.

Tabela 9. Determinação de Cl em petróleo pelo método de HR-GF-MAS, utilizando a molécula de SrCl e comparação com MIC-IC (n = 5).

Petróleo	MAS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)	MIC-IC ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concordância (%)
A	13,6 \pm 1,0	2,2	12,8 \pm 1,3	106
B	29,9 \pm 1,6	7,7	28,8 \pm 0,6	104
C	22,8 \pm 2,0	11,1	23,9 \pm 1,3	95
D	34,7 \pm 4,3	14,7	36,0 \pm 1,5	96
E	23,8 \pm 1,3	2,8	22,0 \pm 1,3	108
F	43,0 \pm 1,9	13,6	44,5 \pm 0,7	97
NIST 1634c*	43,2 \pm 2,1	9	-	96

* Concentração informada(Cl: 45 $\mu\text{g g}^{-1}$).

A concentração de Cl nas amostras de petróleo variou de 13,6 a 43,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, com um RSD na faixa de 2,2 a 14,7%. Os resultados obtidos para a determinação de Cl por HR-GF-MAS, mostraram-se concordantes com os resultados obtidos por MIC-IC. Além disso, não se observou diferença significativa quando comparados os

resultados obtidos para NIST 1634c utilizando MAS e a concentração informado para este material.

O LD determinado para o método HR-GF-MAS foi expresso como três vezes o desvio padrão (3σ) de dez determinações do branco, da mesma forma como descrito anteriormente para as moléculas de AlCl e InCl. Na plataforma foi adicionada a solução de Sr e feita a simulação do procedimento de transferência da plataforma da balança até o atomizador. Esse parâmetro foi calculado para a massa máxima de amostra aplicável dentro da respectiva faixa linear no procedimento proposto (1,5 mg). O valor estabelecido para o limite de detecção a partir da molécula de SrCl foi de $0,47 \mu\text{g g}^{-1}$. Esse resultado foi inferior ao valor estabelecido no trabalho de Pereira *et al.*,⁵⁹ o qual foi de $2,0 \mu\text{g g}^{-1}$.

A partir das comparações com os trabalhos descritos na literatura e as características observadas para as diferentes moléculas avaliadas conforme observado na tabela 10, foi possível verificar que a utilização da molécula de SrCl possibilitou a obtenção da menor massa característica, assim como o menor LD para a determinação de Cl em amostras de petróleo. Essas características demonstram a viabilidade de utilização da molécula de SrCl para a determinação de cloro em petróleo por HR-GF-MAS, mesmo em concentrações inferiores a $5 \mu\text{g g}^{-1}$, a qual é atualmente requerida na indústria do refino de petróleo.

Tabela 10. Figuras de mérito das moléculas avaliadas, utilizando HR-GF-MAS.

Parâmetros	AlCl	InCl	SrCl
LD _{absoluto} (ng)	2,1	3,5	0,7
LD (mg kg^{-1})*	1,4	2,3	0,47
LQ (mg kg^{-1})*	2,5	8,0	1,6
Massa característica (ng)	0,28	1,7	0,17
Faixa linear (ng)	até 50	até 50	até 50

*Valores obtidos utilizando massa máxima de petróleo de 1,5 mg.

⁵⁹ Pereira, E. R., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 102 (2014) 1-6.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso da HR-GF-MAS com vaporização por forno de grafite se mostrou adequada como um procedimento alternativo para a determinação de Cl por análise direta de petróleo. A alta resolução espectral do instrumento permite a eliminação de interferências espectrais e confiáveis correções do sinal de fundo, resultando em uma alta exatidão e precisão das medidas.

O uso da amostragem direta contribuiu para tornar a técnica ainda mais simples e rápida, minimizando os riscos de perda de analito e contaminação relacionados ao procedimento de digestão da amostra. Adicionalmente, como preconizado nos métodos oficiais para determinação de Cl em petróleo, são empregados procedimentos que requerem um longo tempo de decomposição, com elevadas temperaturas e um consumo alto de reagentes. Nesse sentido, o sistema proposto contribuiu para a minimização do tempo despendido para decomposição de petróleo, minimizando o consumo de reagentes assim como os resíduos gerados.

O comportamento térmico das três moléculas estudadas nas soluções de referência e das amostras sólidas foi muito similar. Sendo que as massas características obtidas para a solução de referência aquosa e para as amostras não apresentaram diferenças significativas o que possibilitou o uso de calibração externa a partir de soluções aquosas como uma das vantagens do método proposto. Considerando a faixa linear estabelecida (5 a 30 ng) e a massa de amostra (0,5 a 1,5 mg) que pode ser empregada no procedimento é possível aplicar a técnica de HR-GF-MAS para concentrações de Cl de até $60 \mu\text{g g}^{-1}$.

Os LDs obtidos para as moléculas de AlCl, InCl e SrCl foram de 1,4, 2,3 e $0,47 \mu\text{g g}^{-1}$ e os LQs foram de 4,6, 2,6 e $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Os resultados obtidos foram suficientemente baixos, de modo que o método HR-GF-MAS pode ser considerado entre os mais sensíveis para determinação de Cl com relação aos métodos existentes.

Dentre as três moléculas avaliadas, merecem destaque os resultados obtidos com a molécula de SrCl, que embora exista um número bastante limitado de aplicação, mostrou ser uma forma adequada para a determinação de cloro em

petróleo, devido a melhor sensibilidade, limite de detecção, massa característica, RSD e exatidão.

Desta forma, o método proposto demonstra a viabilidade de determinar cloro em petróleo em baixas concentrações (inferior a $5 \mu\text{g g}^{-1}$).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Morigaki, M. K., Chimin, R. Q. F., Sad, C. M. S., Filgueiras, P. R., R., C. E. V., Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo, *Química Nova* 33 (2010) 607-612.
2. Akyar, I., Wide spectra of quality control, InTech, 2011, pp. 532.
3. Sanchez, R., Luis Todoli, J., Lienemann, C.-P., Mermet, J.-M., Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 88 (2013) 104-126.
4. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.
5. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Duarte, F. A., Santos, M. d. F. P., Guimaraes, R. C. L., Knapp, G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Feasibility of Microwave-Induced Combustion for Digestion of Crude Oil Vacuum Distillation Residue for Chlorine Determination, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.
6. Nomura, C. S., da Silva, C. S., Oliveira, P. V., Solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: A review, *Química Nova* 31 (2008) 104-113.
7. Bizzi, C. A., Paniz, J. N. G., Rodrigues, L. F., Dressler, V. L., Flores, É. M. d. M., Solid sampling coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for Mn and Ni determination in petroleum coke, *Microchemical Journal* 96 (2010) 64-70.
8. Silva, M. M., Damin, I. C. F., Vale, M. G. R., Welz, B., Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil, *Talanta* 71 (2007) 1877-1885.
9. Butcher, D. J., Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review, *Analytica Chimica Acta* 804 (2013) 1-15.
10. Welz, B., Lepri, F. G., Araujo, R. G. O., Ferreira, S. L. C., Huang, M.-D., Okruss, M., Becker-Ross, H., Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review, *Analytica Chimica Acta* 647 (2009) 137-148.
11. Resano, M., Flórez, M. R., García-Ruiz, E., High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 88 (2013) 85-97.

12. Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., CRC Press, 2006, pp. 955.
13. Brasil, N. I., Araújo, S. A. M., Molina, S. C. E., *Processamento de Petróleo e Gás*, LTC, 2011, pp. 266.
14. Annual Book of ASTM D 4175-96, Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, (1996).
15. Speight, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, Wiley & Sons, 2001, pp. 512.
16. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 477-00 Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration, 2000.
17. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 473-07 Standard Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method, 2007.
18. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4807-05 Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration, 2005.
19. Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I. J., Sjöblom, J., Pelizzetti, E., Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions, *Colloid Polym Sci* 279 (2001) 232-239.
20. Gary, J. H., Handwerk, G. E., *Petroleum refining - technology and economics*, 5th ed., CRC Press, 2007, pp. 441.
21. Bryers, R. W., Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 22 (1996) 29-120.
22. Farah, M. A., *Petróleo e seus derivados*, LTC, 2012, pp. 261.
23. Jayaraman, A., Saxena, R. C., Corrosion and its control in petroleum refineries – a review, *Corrosion Prevention and Control* 42 (1995) 123-131.
24. Chang, Y. N., Wei, F. I., High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys, *J Mater Sci* 26 (1991) 3693-3698.
25. Uusitalo, M. A., Vuoristo, P. M. J., Mäntylä, T. A., High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits, *Corrosion Science* 46 (2004) 1311-1331.
26. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470-99 (reapproved 2004) Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric method), 2004.
27. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3230-99 (reapproved 2004) Standard Test Method for salts in crude oil (Electrometric method), 2004.
28. Krug, F. J., *Métodos de Preparo de Amostras – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, 1ª ed., Piracicaba, 2010, pp. 340.

29. Mello, P. A., Barin, J. S., Duarte, F. A., Bizzi, C. A., Diehl, L. O., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.
30. Antes, F. G., Duarte, F. A., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Fluoride and chloride determination in fossil fuels after sample preparation by pyrohydrolysis, *Quimica Nova* 33 (2010) 1130-1134.
31. Matthews, R. R., Determination of Chlorides in Petroleum, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* 13 (1921) 325-326.
32. Sanseverino, A. M., Micro-ondas em síntese orgânica, *Química Nova* 4 (2002) 660-667.
33. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Princípios de Análise Instrumental, 5ª ed., Bookman, 2002, pp. 836.
34. Collins, C. H., Braga, G. L., Bonato, P. S., Fundamentos de Cromatografia, Unicamp, 2006, pp. 456.
35. Nunes, T. S., Muller, C. C., Balestrin, P., Hermes Muller, A. L., Mesko, M. F., Mello, P. d. A., Muller, E. I., Determination of chlorine and sulfur in high purity flexible graphite using ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after pyrohydrolysis sample preparation, *Analytical Methods* 7 (2015) 2129-2134.
36. Meyer, V. R., Practical High-Performance Liquid Chromatography, John Wiley & Sons, 1988, pp. 310.
37. Welz, B., Sperling, M., Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed., WILEY-VCH, 1998, pp. 964.
38. Tsunoda, K. I., Fujiwara, K., Fuwa, K., Subnanogram fluorine determination by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry, *Analytical Chemistry* 49 (1977) 2035-2039.
39. Dittrich, K., Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette : I. Grundlagen der methode und untersuchungen über die molekülabsorption von Ga- und In-halogeniden Molecular absorption spectrometry by electrothermal volatilization in a graphite furnace. Part 1. Basis of the method and studies of the molecular absorption of gallium and indium halides, *Analytica Chimica Acta* 97 (1978) 59-68.
40. Straughan, B. P., Walker, S., Dissociation Energies of Diatomic Molecules, B. P. Straughan, S. Walker (Eds.) Spectroscopy, Springer Netherlands, 1976, pp. 103-119.
41. Fender, M. A., Butcher, D. J., Comparison of deuterium arc and smith-hieftje background correction for graphite-furnace molecular absorption spectrometry of fluoride and chloride, *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 167-176.

42. Butcher, D. J., Determination of fluorine, chlorine, and bromine by molecular absorption spectrometry, *Microchemical Journal* 48 (1993) 303-317.
43. Heitmann, U., Becker-Ross, H., Florek, S., Huang, M. D., Okruss, M., Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1314-1320.
44. Langmyhr, F. J., Direct analysis of solids by atomic-absorption spectrophotometry. A review, *Analyst* 104 (1979) 993-1016.
45. Bendicho, C., Deloosvollebregt, M. T. C., Solid sampling in electrothermal atomic-absorption spectrometry using commercial atomizers - a review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 6 (1991) 353-374.
46. Cal-Prieto, M. J., Felipe-Sotelo, M., Carlosena, A., Andrade, J. M., Lopez-Mahia, P., Muniategui, S., Prada, D., Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000, *Talanta* 56 (2002) 1-51.
47. Platt, U., Honninger, G., The role of halogen species in the troposphere, *Chemosphere* 52 (2003) 325-338.
48. Anazawa, K., Tomiyasu, T., Sakamoto, H., Simultaneous determination of fluorine and chlorine in rocks by ion chromatography in combination with alkali fusion and cation-exchange pretreatment, *Analytical Sciences* 17 (2001) 217-219.
49. Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.
50. Welz, B., Mores, S., Carasek, E., Vale, M. G. R., Okruss, M., Becker-Ross, H., High-Resolution Continuum Source Atomic and Molecular Absorption Spectrometry - A Review, *Applied Spectroscopy Reviews* 45 (2010) 327-354.
51. Atkins, P., Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics*, 4th ed., Oxford, 2005, pp. 573.
52. Daminelli, G., Katskov, D. A., Mofolo, R. M., Tittarelli, P., Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 1. Alkali halides, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 669-682.
53. Daminelli, G., Katskov, D. A., Mofolo, R. M., Kantor, T., Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 2: Magnesium chloride, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 683-697.
54. Mofolo, R. M., Canario, C. M., Katskov, D. A., Tittarelli, P., Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 5: gallium, indium and thallium

- nitrate and chloride, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 423-438.
55. Dittrich, K., Hanisch, B., Stark, H. J., Molecule formation in electrothermal atomizers - interferences and analytical possibilities by absorption, emission and fluorescence processes, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 324 (1986) 497-506.
56. Huang, M. D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part II: Chlorine, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 959-964.
57. Tsunoda, K. I., Fujiwara, K., Fuwa, K., Determination of chlorine and bromine by molecular absorption of aluminum mono-halides at high-temperature, *Analytical Chemistry* 50 (1978) 861-865.
58. Fechetia, M., Tognon, A. L., da Veiga, M. A. M. S., Determination of chlorine in food samples via the AlCl molecule using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 98-101.
59. Pereira, E. R., Welz, B., Lopez, A. H. D., De Gois, J. S., Caramori, G. F., Borges, D. L. G., Carasek, E., de Andrade, J. B., Strontium mono-chloride - A new molecule for the determination of chlorine using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 102 (2014) 1-6.
60. Nakadi, F. V., da Veiga, M. A. M. S., Aramendia, M., Garcia-Ruiz, E., Resano, M., Chlorine isotope determination via the monitoring of the AlCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry - a case study, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1531-1540.
61. Flores, E. L. M., Determinação direta de halogênios em alumina, carvão e coque de petróleo por GF-MAS com amostragem de sólidos, Universidade Federal de Santa Maria, 2010.
62. Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Dressler, V. L., Flores, É. M. M., Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.
63. Parvinen, P., Lajunen, L. H. J., Determination of chloride in drinking and ground water by AlCl molecular absorption spectrometry using graphite furnace atomic absorption spectrometer, *Talanta* 50 (1999) 67-71.

64. Tsunoda, K., Haraguchi, H., Fuwa, K., Studies on the occurrence of atoms and molecules of aluminum, gallium, indium and their monohalides in an electrothermal carbon furnace, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 35 (1980) 715-729.
65. Dittrich, K., Spivakov, B. Y., Shkinev, V. M., Vorobeva, G. A., Molecular absorption spectrometry by electrothermal evaporation in the graphite-furnace: Determination of chloride traces by AlCl₃ MA in graphite cuvettes after liquid liquid extraction of chloride with triphenyltin hydroxide, *Talanta* 31 (1984) 341-345.
66. Shepard, M. R., Jones, B. T., Butcher, D. J., High-Resolution, Time-Resolved Spectra of indium and aluminum atoms, fluorides, chlorides, and oxides in a graphite tube furnace, *Applied Spectroscopy* 52 (1988) 430-437.
67. de Lima Ribeiro, F. A., Castro Ferreira, M. M., Morano, S. C., da Silva, L. R., Schneider, R. P., Validation spreadsheet: A new tool for estimating the analytical figures of merit for the validation of univariate methods, *Quimica Nova* 31 (2008) 164-171.
68. Belarra, M. A., Crespo, C., Martínez-Garbayo, M. a. P., Castillo, J. R., Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does sample mass influence the analytical results?, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 52 (1997) 1855-1860.
69. Kurfurst, U., Potential relevance of imprecise data from solid sample analysis with graphite-furnace AAS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 346 (1993) 556-559.
70. Belarra, M. A., Resano, M., Castillo, J. R., Discrimination of the causes of imprecision in the direct determination of metals in organic solid samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 489-494.
71. Dittrich, K., Vorberg, B., Funk, J., Beyer, V., Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite-furnace, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 39 (1984) 349-363.
72. Haraguchi, H., Fuwa, K., Atomic and molecular absorption-spectra of indium in air-acetylene flame, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 30 (1975) 535-545.
73. Runnels, J. H., Merryfield, R., Fisher, H. B., Analysis of petroleum for trace-metals - method for improving detection limits for some elements with graphite furnace atomizer, *Analytical Chemistry* 47 (1975) 1258-1263.
74. Volynsky, A. B., Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1607-1644.

75. Burylin, M. Y., Temerdashev, Z. A., Permanent Chemical Modifiers in Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopic Analysis: A Review, *Inorganic Materials* 49 (2013) 1264-1271.