



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA
DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO POR
CROMATOGRÁFIA DE ÍONS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Michele Stéfani Peters Enders

Santa Maria, RS - Brasil

2013

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA
DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO POR
CROMATOGRAFIA DE ÍONS**

por

Michele Stéfani Peters Enders

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Bacharelado, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Bacharel em Química.**

Orientador: Dr. Edson Irineu Müller

Santa Maria, RS - Brasil

2013

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me apoiaram e me incentivaram durante esta trajetória, em especial a minha mãe Loiva, meu irmão Maiquel, minha tia Sueli e ao Matheus, que estiveram sempre presentes.

AGRADECIMENTOS

Ao curso de **Química Bacharelado** da Universidade Federal de Santa Maria e ao **Setor de Química Industrial e Ambiental** pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. **Edson Irineu Müller**, pela orientação, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo apoio e amizade, além da transmissão de conhecimentos e exemplo profissional.

Aos professores **Érico M. M. Flores, Valderi L. Dressler, José Neri G. Paniz, Edson Müller** e **Juliano Barin** pela oportunidade de iniciação científica, que foi de uma grandiosidade ímpar e de conhecimento inestimável para minha formação.

Ao Prof. **Cezar Augusto Bizzi** pela participação como banca examinadora, pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho.

Aos professores, colegas e amigos do Setor de Química Industrial e Ambiental, pela amizade, incentivo e companheirismo demonstrados. Agradeço em especial a **Angélica, Cristiano, Gabriele, Juliana, Letícia, Lucas, Morgana** e **Sandra** pela colaboração direta no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de curso **Alessandra, Gabriel** e **Thiane** pelo companheirismo, amizade e apoio em todos estes anos.

A minha mãe **Loiva**, meu irmão **Maiquel** e minha tia **Sueli** por todo o amor, carinho, paciência e por me apoiarem incondicionalmente em todas as situações.

E ao **Matheus** por estar sempre ao meu lado, pelo carinho, amizade, compreensão e colaboração direta para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	IX
RESUMO.....	X
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 PETRÓLEO.....	4
3.1.1 Composição.....	4
3.1.2. Classificação.....	7
3.1.3 Processamento primário do petróleo.....	8
3.1.4 Problemas relacionados com a presença de sal e água no petróleo.....	9
3.2 DETERMINAÇÃO DE ÁGUA E CLORETO EM PETRÓLEO E DERIVADOS POR METODOLOGIAS INDICADAS POR NORMAS OFICIAIS	11
3.2.1 Determinação de água pelo método de Karl Fischer.....	11
3.2.2 Determinação de cloreto por metodologia oficial.....	11
3.3 TÉCNICAS ALTERNATIVAS DE DECOMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE CLORETO.....	12
3.3.1 Utilização da radiação micro-ondas para aquecimento	12
3.3.2 Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	14
3.3.3 Extração assistida por radiação micro-ondas	15
3.4 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO	15
3.4.1 Titrimetria.....	15
3.4.2 Cromatografia de íons	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 Instrumentação.....	19
4.2 Reagentes	21

4.3 Materiais diversos.....	22
4.4 Amostras	22
4.4.1. Determinação da densidade.....	23
4.4.2 Determinação da viscosidade.....	23
4.4.3 Determinação do teor de água	23
4.4.4 Preparo do invólucro para MIC.....	24
4.4.5 Método de decomposição das amostras	25
4.4.5.1 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.....	25
4.4.5.2 Extração de cloreto em água com aquecimento por radiação micro-ondas.....	26
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	27
5.1 Caracterização das amostras.....	27
5.2 Avaliação de um invólucro da amostra para a decomposição por MIC	28
5.3 Avaliação da massa de amostra para MIC	28
5.4 Avaliação do tempo de refluxo e de resfriamento utilizando MIC	29
5.5 Avaliação da solução absorvedora para MIC	30
5.6 Avaliação da proporção entre amostra e água para extração com micro-ondas	32
5.7 Avaliação do tempo de aquecimento e da potência de irradiação micro- ondas para MW-AE.....	33
5.8 Avaliação do uso de solução alcalina (NH ₄ OH) e redutora (KI / NH ₄ OH) para extração.....	35
5.9 Eficiência do número de extrações em relação ao teor de sal extraído	36
5.10 Comparação da extração com micro-ondas e MIC	38
6. CONCLUSÃO	40
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas moleculares de asfaltenos. Fonte Ramalho <i>et al.</i> ⁹	6
Figura 2. Forno de micro-ondas comercial utilizado para a decomposição das amostras por MIC e para a extração com água.	19
Figura 3. Amostra de petróleo inserida no invólucro de polietileno, posicionada na base do suporte de quartzo.	20
Figura 4. Frasco de quartzo utilizado na extração com petróleo, água e pérolas de vidro.	20
Figura 5. Sequência de preparo do invólucro de polietileno para MIC das amostras de petróleo.	24
Figura 6. Resultados obtidos para cloreto (expresso como NaCl) por IC para a avaliação da solução absorvedora, após MIC.....	31
Figura 7. Influência do número de extrações em relação à concentração de sal extraída da amostra B.	37
Figura 8. Eficiência do número de extrações em relação à concentração total de sal na amostra B.....	37
Figura 9. Concentração de método nas amostras de petróleo estudadas, após procedimentos de decomposição e extração.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar média do petróleo. Adaptado de Brasil <i>et al.</i> ⁸	4
Tabela 2. Classificação do petróleo segundo a densidade. Adaptado Brasil <i>et al.</i> ⁸	8
Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas.	25
Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado para a extração de cloro nas amostras de petróleo	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5. Propriedades das amostras de petróleo	27
Tabela 6. Avaliação do tempo de refluxo e de resfriamento empregados na decomposição de petróleos leves por MIC.....	30
Tabela 7. Determinação de sal por IC após MW-AE de acordo com planejamento fatorial empregado para avaliar a influência da proporção amostra e água.	33
Tabela 8. Determinação de sal por IC após MW-AE após planejamento fatorial para avaliar a influência da potência e do tempo de irradiação.....	34
Tabela 9. Determinação de sal por IC após MW-AE com diferentes soluções absorvedoras. A massa de amostra e volume de água utilizados foram de 10 g e 20 mL, respectivamente.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS

1. **API**, do inglês *American Petroleum Institute*.
2. **ASTM**, do inglês *American Society for Testing and Materials*.
3. **IC**, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*.
4. **MIC**, combustão induzida por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*.
5. **MW-AE**, extração assistida por radiação micro-ondas, do inglês *microwave-assisted extraction*.
6. **PTFE**, politetrafluoretileno.
7. **CENPES**, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello.
8. **P.A.**, puro para análise.
9. **RSD**, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*.

RESUMO

Título: Avaliação de métodos de preparo de amostra para determinação de cloreto em petróleo por cromatografia de íons.

Autora: Michele Stéfani Peters Enders

Orientador: Prof. Dr. Edson Irineu Müller

Neste trabalho foram avaliados dois métodos alternativos para o preparo de amostras de petróleo e posterior determinação de cloreto por cromatografia de íons (IC). Dentre estes métodos, a decomposição por MIC foi investigada, sendo que alguns parâmetros foram avaliados para que fosse obtida a melhor recuperação de sal, tais como o programa de aquecimento, tempo da etapa de refluxo após a combustão para garantir a recuperação do analito, massa de amostra e a solução absorvedora (água, NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Apesar da boa recuperação obtida para todas as soluções avaliadas, NH_4OH 10 mmol L^{-1} foi escolhido como solução absorvedora por apresentar melhor precisão dos resultados. Além disso, com a utilização do método proposto foi possível a digestão de até 200 mg de amostra. Ademais, também, foi avaliado o método de preparo de amostra para a extração de sal do petróleo, utilizando água como solução absorvedora e aquecimento por radiação micro-ondas. Alguns parâmetros foram avaliados para se obter maior eficiência de extração do sal do petróleo, tais como o tempo de resfriamento, o tempo de aquecimento, a proporção água : amostra e a potência de irradiação de micro-ondas. Os resultados obtidos com este método de preparo foram concordantes com os resultados obtidos pelo método MIC. Na extração foram utilizados até 10 g de petróleo. Desta forma, a utilização de ambos os métodos propostos foi considerada adequada para posterior determinação de sal em diferentes amostras de petróleo, de forma rápida e segura.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é geralmente produzido como uma emulsão de água em óleo com grande estabilidade devido à presença de agentes tensoativos naturais. A água emulsionada contém elevadas concentrações de sais, principalmente cloreto de sódio, que pode ser responsável pela corrosão durante o processamento de petróleo nas refinarias. Durante o processo de produção de petróleo, um dos métodos para aumentar a recuperação de óleo consiste em injetar água nos poços para aumentar o fator de recuperação. O óleo recuperado, no entanto, muitas vezes contém grande quantidade de água na forma emulsionada, que precisa ser separada. Como consequência do aumento da demanda por derivados de petróleo, tem se tornado cada vez mais importante melhorar a eficiência dos processos de separação, com a diminuição de tempo e custos envolvidos.¹ Em escala laboratorial, um elevado teor de sal pode causar interferência em algumas determinações realizadas no petróleo bruto, como a caracterização do óleo, tal como observado para a determinação de número de acidez total. Geralmente, a concentração de sal deve ser reduzida para valores inferiores a 500 mg kg^{-1} para evitar interferências em análise de óleo bruto.²

A determinação de sal em óleo bruto é atualmente realizada em uma escala de laboratório, de acordo com a American Society for Testing e Materiais ASTM D 6470.³ Este método recomenda a extração de sal com xileno, a $65 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de uma etapa de extração com álcool, acetona e água em um aparelho de extração eletricamente aquecido. A determinação de sal é realizada na fase aquosa por meio de titulação potenciométrica, e os resultados são expressos como teor de NaCl. Apesar da disseminação da utilização desta metodologia, ela apresenta algumas desvantagens, como um longo período de tempo para a preparação da amostra (superior a 4 horas), a necessidade do uso de um grande volume de solventes tóxicos, além de utilizar ar comprimido para reduzir o risco de sobreaquecimento, facilitando a ocorrência de contaminações. Cabe salientar, também, a dificuldade deste método em determinação de cloreto em baixas concentrações. Portanto, novas metodologias têm sido investigadas para promover a desemulsificação de emulsões de petróleo bruto, possibilitando a remoção do sal do petróleo para a fase extratora.⁴

Dentre estas novas metodologias, pode-se destacar as que utilizam a radiação micro-ondas como fonte de energia para o rápido e seletivo aquecimento de solventes polares.

A radiação de micro-ondas tem sido usada com sucesso em muitos campos da química, incluindo a síntese e a decomposição de amostras, além de processos de secagem. Devido à rápida transferência de energia para a amostra, a irradiação de micro-ondas poderia ser utilizada para promover a desemulsificação de emulsões de petróleo de um modo mais rápido do que os métodos convencionais.⁵ O processo de desemulsificação por radiação micro-ondas permite a desestabilização de emulsões, em primeiro lugar, pelo aumento da temperatura, provocando uma redução da viscosidade da fase contínua e reduzindo a tensão superficial das gotas. Isto permite a coalescência, e também, reorganiza a distribuição de carga elétrica de moléculas de água. Estes dois efeitos combinados podem resultar na quebra da emulsão sem a adição de qualquer substância química.^{2,6}

Desta forma, a radiação micro-ondas apresenta potencial para ser utilizada nos métodos analíticos para controle de qualidade na indústria do petróleo.

2. OBJETIVO

Embora o método oficial ASTM D 6470 seja o método recomendado para a determinação de sal em petróleo, há a necessidade de se buscar métodos alternativos para a determinação de sal em petróleo e seus derivados. O método oficial requer grande quantidade de solventes tóxicos, elevada massa de amostra e consiste em um método extremamente moroso. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo propor métodos alternativos para a decomposição de amostra e extração do sal do petróleo, para posterior determinação da concentração de NaCl por cromatografia de íons, visando um menor consumo de reagentes e evitar a utilização de reagentes tóxicos, além de permitir um menor tempo na etapa de preparo da amostra. Os métodos que serão avaliados são a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e a extração assistida por micro-ondas (MW-AE).

Além disso, alguns parâmetros importantes destes dois métodos serão investigados, tais como tempo de aquecimento, solução absorvedora e extratora, tempo de resfriamento e massa de amostra.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PETRÓLEO

A teoria mais aceita referente a origem do petróleo baseia-se na decomposição de substâncias orgânicas, restos de animais e vegetais, pela ação do calor, da pressão e de bactérias que teriam se depositado ao longo dos anos em grandes quantidades no fundo de mares, lagos e rochas reservatórios.⁸

O petróleo é definido como uma mistura heterogênea de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, além de outros elementos. Além da presença desses compostos, o petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de outras substâncias, tais como água, matéria inorgânica e gases dissolvidos. Os constituintes do petróleo e demais compostos presentes podem ocorrer nos estados gasosos, líquido e sólido, em proporções variáveis.¹

3.1.1 Composição

Tanto a composição quanto a aparência do petróleo podem variar muito dependendo do tempo de formação e local onde o reservatório está localizado. Seu aspecto pode ser viscoso, com tonalidades desde o castanho-escuro até o preto. Com relação à composição elementar do petróleo, essa variação é menor, e está demonstrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição elementar média do petróleo. Adaptado de Brasil *et al.*⁸

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

A caracterização química do petróleo consiste na determinação da composição de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), bem como dos heteroátomos presentes, como enxofre, nitrogênio, metais e a determinação dos teores de água e sal.⁸

Os hidrocarbonetos saturados (ou alifáticos) são os compostos com ligações simples entre os carbonos, não polares, formados por cadeias lineares normais, ramificadas e cíclicas. Dentre as principais classes de compostos, destacam-se: hidrocarbonetos lineares normais são denominados de parafinas; hidrocarbonetos saturados ramificados são denominados de isoparafinas; hidrocarbonetos saturados cíclicos são denominados de naftênicos; os hidrocarbonetos aromáticos consistem em todos os compostos contendo um ou mais anéis benzênicos ligados a cadeias alifáticas e/ou a anéis naftênicos. As resinas são definidas como a fração solúvel em alcanos leves, como o pentano e o heptano. Além disso, são formadas por moléculas polares, contendo heteroátomos como o nitrogênio, o oxigênio e o enxofre, e metais como o níquel, o vanádio e o ferro. Por fim, as resinas também podem apresentar anéis aromáticos policondensados em sua estrutura. Os ácidos naftênicos, os quais apresentam o grupamento carboxila em sua estrutura química, também fazem parte dessa fração. Os asfaltenos são definidos como a classe de produtos que precipitam quando são adicionadas quantidades apreciáveis de alcanos leves, como o pentano e o heptano, em função da elevada polaridade apresentada pelas moléculas de asfaltenos. Apresentam estruturas químicas similares às das resinas, porém diferem das resinas por apresentarem maior peso molecular, maior aromaticidade e por possuírem quantidades apreciáveis de heteroátomos (O, S, N) e metais (Ni, V, Fe) em sua composição química, como é mostrado na Figura 1.⁹

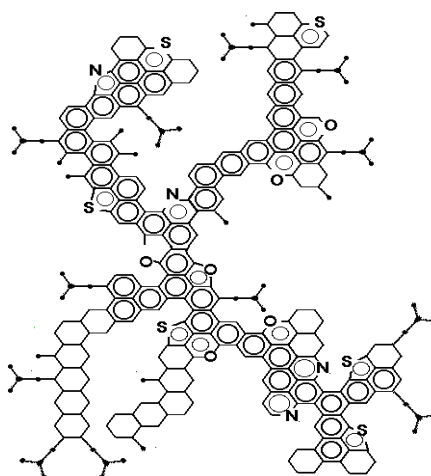


Figura 1. Estruturas moleculares de asfaltenos. Fonte Ramalho *et al.*⁹

Além disso, o petróleo pode apresentar-se associado à água na forma de uma emulsão, contendo grande quantidade de sais inorgânicos. Essa associação é decorrente da presença de água salgada no reservatório, próprio do tipo de formação geológica em que este se encontra. A água que acompanha o petróleo varia tanto na composição quanto na proporção com o óleo cru.⁷

Durante a produção de petróleo, à medida que a pressão nas proximidades dos poços vai diminuindo, a água, naturalmente presente ou injetada no reservatório, começa a invadir a camada de óleo, sendo co-produzida com o petróleo. Nas linhas de produção, ocorre a agitação e o cisalhamento dos fluidos produzidos e as gotas de água (fase dispersa) são incorporadas na fase óleo (fase contínua). A quantidade de água produzida varia de acordo com as características dos reservatórios e com a idade dos poços produtores.^{10,11}

Se a água produzida, contendo sais dissolvidos e outros compostos indesejáveis no petróleo, como os sedimentos, não for removida durante o processamento primário do petróleo, podem ocorrer problemas nas unidades de produção e refino, tais como corrosão de equipamentos. 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.¹²

Antes do processo de refino, é necessário que o petróleo seja tratado para a remoção da água emulsionada e dos sais inorgânicos a ela associados. Este processo é importante para prevenir, problemas de corrosão pelo sal nos equipamentos.

3.1.2. Classificação

O petróleo pode ser classificado de diversas maneiras, no entanto, a mais importante esta relacionada com a densidade, segundo *American Petroleum Institute* (API). A partir da densidade, o petróleo pode ser denominado como extra leve, leve, médio, pesado, extrapesado e asfáltico.⁸

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. A qualidade do petróleo, assim como a estimativa do seu valor comercial, é estabelecida por parâmetros como o grau API (°API), que é estabelecido pela seguinte equação:⁷

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

Onde $d_{15,6/15,6}$ é a razão da densidade do óleo a 15,6 °C com a densidade da água na mesma temperatura. Quando o °API é expresso por um valor baixo, o petróleo é considerado pesado; quando o valor obtido for alto, o petróleo é considerado leve.

Petróleos pesados possuem alta viscosidade, sendo que sua consistência à temperatura ambiente pode ser semelhante à de um sólido. Geralmente, esse tipo de petróleo contém uma maior quantidade de asfaltenos, resinas, compostos de enxofre, nitrogênio e metais, principalmente Ni e V.⁸

A densidade é um excelente indicador do teor de frações leves do petróleo, mas não existe uma classificação geral adotada. Os dados apresentados na Tabela 2 ilustram uma proposta a partir da comparação de propriedades de um conjunto de cerca de 500 petróleos de todos os tipos.

Tabela 2. Classificação do petróleo segundo a densidade. Adaptado Brasil *et al.*⁸

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

3.1.3 Processamento primário do petróleo

A primeira etapa, ainda na fase de produção, pela qual o petróleo passa depois que sai do reservatório e alcança a superfície é denominada processamento primário. O processamento primário tem por objetivo: (1) promover a separação das fases oleosas, gasosas e aquosas, nos equipamentos conhecidos como separadores; (2) tratar a fase oleosa para a redução do teor de água emulsionada e dos sais nela dissolvidos; (3) tratar a fase gasosa para a redução do teor de vapor de água e de outros contaminantes, se necessário e (4) tratar a água separada do petróleo, para descarte e/ou para reinjeção em poços produtores.⁷

O petróleo quando retirado do poço de prospecção possui em sua composição, uma parcela de água, dispersa no óleo em forma de gotículas de pequeno diâmetro. Isto caracteriza uma emulsão, a qual deve ser removida do óleo no equipamento denominado tratador de óleo. Neste equipamento, em que uma combinação de vários métodos é empregada, como a adição de compostos químicos desemulsificantes, aquecimento e aplicação de campo elétrico e separação por gravidade em um vaso de grande diâmetro.¹³

Principalmente nos campos de produção terrestres, o tratamento convencionalmente utilizado é o tratamento termoquímico, que consiste na adição de desemulsificante em um ponto de turbulência para permitir a melhor dispersão do mesmo e no aquecimento da mistura, em um reator normalmente vertical, até uma temperatura de aproximadamente 60 °C, de forma a reduzir a viscosidade do óleo, acelerando assim o processo de decantação das gotas.^{7,8}

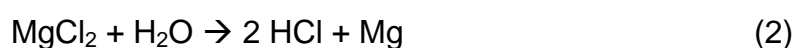
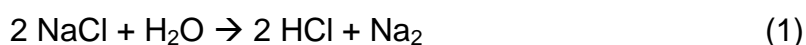
Entretanto, nas plataformas marítimas, onde normalmente os volumes de óleo processados são muito elevados, o sistema mais utilizado é o tratamento eletrostático, por garantir maior eficiência na coalescência das gotas e conseqüentemente na separação da água. A aplicação de um campo elétrico de alta intensidade sobre uma emulsão provoca a polarização das gotículas de água, principalmente pela migração dos sais dissolvidos no interior da mesma, fazendo com que as gotículas de água passem da forma esférica para a elíptica. Essas distorções na forma das gotículas agem como uma vibração longitudinal devido a alta alternância entre as formas esférica e elíptica, que ajuda a enfraquecer a película de emulsificante na superfície da gota. A energia cinética facilita a coalescência devido a possível colisão entre as gotículas vizinhas.⁷

Todo esse processamento citado anteriormente 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.^{7,13}

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

A corrosão sempre foi um dos maiores problemas encontrados 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. O teor de sal pode ser definido como a quantidade de cloreto de sódio (NaCl) presente no petróleo e derivados, compreendendo uma faixa de aplicação que se estende até 500 mg kg⁻¹ do sal.⁷

A presença de água no petróleo submetido à destilação gera vapor de água, provocando a hidrólise dos sais contidos no petróleo, formando produtos ácidos que causam a corrosão de equipamentos, conforme as equações 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.¹⁴

O sal contido no petróleo pode gerar ácido clorídrico, quando em contato com a água, e constituir uma fonte de corrosão nos equipamentos das unidades de destilação, assim como nos processos subsequentes. 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. O íon Cl^- ataca 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.⁷

A água de formação, extraída do subsolo juntamente com o petróleo, contém vários tipos de sais, e a salinidade global dessa água é expressa em função do cloreto de sódio, componente muito ativo no processo de corrosão. A determinação do teor de sal pode ser feita de duas formas: (i) pelo método ASTM D 6470³ por extração seguida de titulação potenciométrica; (ii) pelo método ASTM D 3230¹⁵, pela determinação da condutividade do petróleo, existente devido à presença de sais de sódio, cálcio e magnésio.

Desta forma, o conhecimento da quantidade de sal presente no petróleo é extremamente importante para verificar a necessidade e as condições do processo para remoção de sal. A concentração de sal no petróleo é bastante variável e resulta, principalmente, da maneira de produção do campo petrolífero.

Devido à alta corrosividade do ácido clorídrico, na maioria dos casos, torna-se necessário a injeção de compostos básicos, como a amônia, para evitar os prejuízos causados pela corrosão. Estes sais e seus respectivos ácidos produzidos também podem contaminar os produtos e, além disso, certos sais metálicos podem desativar catalisadores. Entretanto, quando a amônia é utilizada, esta pode reagir com o HCl, produzindo depósitos sólidos de NH_4Cl . Este sólido, por sua vez, pode tornar-se instável, liberando novamente HCl, responsável pela corrosão. Conseqüentemente, para minimizar esse problema, é necessário que seja feita uma lavagem com água para prevenir a formação de NH_4Cl .^{16,17,18}

Com base nos problemas mencionados anteriormente, torna-se evidente a necessidade de um controlar a qualidade 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 sal.

3.2 DETERMINAÇÃO DE ÁGUA E CLORETO EM PETRÓLEO E DERIVADOS POR METODOLOGIAS INDICADAS POR NORMAS OFICIAIS

3.2.1 Determinação de água pelo método de Karl Fischer

No método Karl Fischer, a amostra é introduzida em um frasco de titulação, o qual contém os reagentes de Karl Fischer, este reagente contém dióxido de enxofre e iodo, que é gerado no ânodo por reação eletrolítica, cuja quantidade é proporcional à corrente aplicada entre os eletrodos. Ocorre, então, uma reação em que o iodo é reduzido pelo dióxido de enxofre, com a água presente na amostra, sendo que 1 mol de iodo reage com 1 mol de água, segundo a equação (3) simplificada. Dessa forma, a partir da magnitude da corrente, em ampères, e sua duração, calcula-se a quantidade de iodeto de hidrogênio ou ácido iodídrico produzida e, por estequiometria, a quantidade de água presente na amostra. Este método é baseado na titulação por coulometria para determinar a água presente na amostra, em baixos teores, da ordem de mg L⁻¹.



Por ser o reagente Karl Fischer um forte dessecante, a amostra e o reagente devem ser protegidos contra a umidade atmosférica em todos os métodos.⁷

3.2.2 Determinação de cloreto por metodologia oficial

A ASTM recomenda algumas normas oficiais para a determinação de cloreto em petróleos e derivados. Para a determinação de cloreto na forma de NaCl, existem dois métodos oficiais. A norma mais aplicada é a norma ASTM D 6470³ 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 de fases, 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.

A outra norma recomendada para determinação de cloreto em petróleo, a ASTM D 3230¹⁵, estabelece que a condutividade do óleo está relacionada com a presença de cloretos de sódio, magnésio e cálcio. Como a condutividade é afetada pela temperatura, esta deve ser monitorada durante as medidas e deve estar a uma diferença máxima 3 °C em relação à temperatura verificada durante a realização da calibração do equipamento. Neste método, é utilizado um volume de 10 mL de petróleo, previamente dissolvido em 15 mL de xileno, para a determinação da condutividade.

3.3 TÉCNICAS ALTERNATIVAS DE DECOMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE CLORETO

3.3.1 Utilização da radiação micro-ondas para aquecimento

A radiação micro-ondas é um tipo de onda eletromagnética com faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz. A região de micro-ondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético. É importante salientar que os fornos de micro-ondas para uso comercial e laboratorial operam na frequência de 2,45 GHz.^{19,20}

Essa radiação é classificada como não-ionizante e promove a movimentação em nível molecular. Como consequência de sua interação com a matéria, pode promover o alinhamento de moléculas polares no campo elétrico resultando em um rápido aquecimento. O calor gerado pela radiação micro-ondas se deve

principalmente a dois efeitos: a rotação molecular e a migração iônica. Estes efeitos são gerados devido aos dipolos permanentes ou induzidos das moléculas e dos íons, respectivamente.²¹

A migração iônica se deve a migração de íons dissolvidos e a interação destes com o solvente quando um campo elétrico é aplicado, gerando calor devido a resistência que o íon encontra ao ser induzido pelo campo elétrico.

O fenômeno de rotação de dipolos está relacionado com o alinhamento das moléculas (que possuem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo elétrico é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para a orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. O aquecimento gerado no processo depende do tempo de relaxação das moléculas (tempo necessário para ordenar totalmente e desordenar 63% das moléculas da substância), sendo que o tempo de relaxação é dependente da temperatura e da viscosidade da substância. O aquecimento rápido e eficiente gerado pela radiação micro-ondas se deve ao fato da alta frequência de alinhamento e desordem das moléculas, que oscilam aproximadamente $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo.^{22,23}

Uma importante característica da radiação micro-ondas é o seu caráter seletivo. Cada material possui uma determinada eficiência da conversão da energia absorvida, proveniente das micro-ondas, em calor. Esta propriedade dielétrica é medida através do fator de dissipação, que é representado por $\text{tg } \delta$, o qual é determinado pela razão da constante dielétrica (ϵ') da molécula (quantifica a capacidade do material em absorver energia da radiação micro-ondas) e o fator de perda (ϵ''), que mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor, e é característico de cada material, conforme abaixo.²⁴ Quanto maior o valor do fator de dissipação maior a habilidade de uma substância em converter energia eletromagnética em calor.

$$\text{tg } \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

Materiais metálicos possuem elevados fatores de perda dielétrica. À medida que este fator aumenta, a capacidade de penetração da radiação micro-ondas se aproxima de zero e os materiais com este comportamento dielétrico são

considerados refletores. Entretanto, a capacidade de penetração é elevada em materiais que apresentam baixos fatores de perda dielétrica. Como resultado, muito pouco da energia é absorvida pelo material, sendo este considerado transparente para a radiação micro-ondas. Assim, a transferência de energia das micro-ondas é mais eficaz para os materiais que tem fator de perda dielétrico intermediário.²²

A radiação micro-ondas interage tanto com as moléculas de água e sais dissolvidos, como com os compostos polares existentes no petróleo, incluindo as resinas e os asfaltenos. O aquecimento de compostos apolares se deve à condução térmica. A elevação da temperatura provocada pela radiação micro-ondas promove a desestabilização das emulsões pelo enfraquecimento do filme interfacial, favorecendo a coalescência das gotas de água da emulsão.²⁵

3.3.2 Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

O processo de combustão origina-se da interação de fenômenos físicos e químico. Destaca-se a ocorrência de reações exotérmicas, a emissão de luz, o 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. Isso é uma grande vantagem levando em conta que o gás oxigênio, normalmente utilizado, pode apresentar pequenas quantidades de contaminantes.^{22,23}

De maneira geral, a MIC envolve a decomposição de amostras orgânicas em frascos fechados pressurizados com oxigênio, onde a etapa de ignição é feita através da radiação micro-ondas. Após a combustão, os analito são absorvidos em uma solução apropriada e uma etapa de refluxo pode ser aplicada, quando necessária, para garantir a recuperação quantitativa dos analitos. 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 geral, 500 mg, o uso de soluções diluídas para a absorção dos analito, elevada frequência analítica, uso de sistema fechado, além da possibilidade de aplicar uma etapa de refluxo.^{22,23}

3.3.3 Extração assistida por radiação micro-ondas

O método de extração assistida por radiação micro-ondas (MW-AE) 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, que favorece assim a migração das gotículas de água dispersas no óleo e a sua coalescência e passagem para a fase aquosa. Para este procedimento, aproximadamente 10 g de amostra são adicionados ao frasco juntamente com 20 mL de água e assim, o frasco contendo o óleo e a água é submetido ao aquecimento assistido por radiação 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 analítica.²⁶

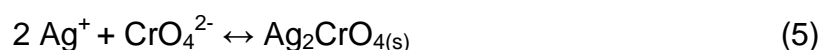
3.4 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO

3.4.1 Titrimetria

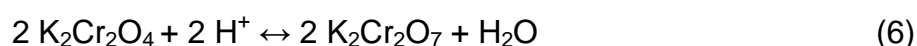
Para a determinação de cloreto por titrimetria o método de Mohr é o mais utilizado e consiste na titulação do íon Cl^- a partir de uma solução de AgNO_3 . Uma solução diluída de cromato de potássio é utilizado como indicador. Primeiramente, quando o íon Cl^- presente na amostra reage com o titulante, é formado um sal de coloração branca, de AgCl , conforme a seguinte reação apresentada na equação 4.²⁷



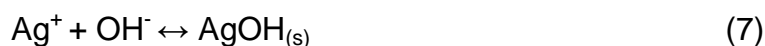
Quando todo o cloreto presente em solução reagir com o AgNO_3 , o excesso de íons Ag^+ irá reagir com o cromato, formando um sólido de Ag_2CrO_4 , conforme a equação 5.



O composto formado de cromato de prata precipita na coloração vermelho telha, indicando o ponto final da titulação. Esse método é sujeito a erros relacionados principalmente ao pH da solução, sendo que este deve estar na faixa de 6,5 a 9. Em soluções ácidas, ocorre o deslocamento da reação do cromato para a formação do dicromato conforme a equação 6.²⁷



O dicromato apresenta coloração laranja escuro, muito parecida com a coloração do ponto de viragem, conseqüentemente o ponto de viragem será erroneamente indicado antes do ponto final verdadeiro, obtendo-se desta forma um valor de concentração de cloreto menor que o verdadeiro. Em soluções alcalinas pode ocorrer a precipitação de hidróxido de prata conforme a equação 7.²⁸



O precipitado de hidróxido de prata possui coloração branca, coloração esta igual à do precipitado de cloreto de prata, indicando assim o ponto de equivalência após o ponto verdadeiro, obtendo-se desta maneira uma concentração de cloreto superior à concentração verdadeira.^{27,29,30}

Para a norma ASTM 6470³ é empregada a técnica de volumetria de precipitação com detecção do ponto final por potenciometria, utilizando eletrodo de Ag/AgCl. Neste método o LD obtido é próximo a 2 mg kg⁻¹ utilizando uma massa de petróleo de 40 g.

3.4.2 Cromatografia de íons

Entre os métodos instrumentais, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido à facilidade com que é feita a separação, identificação e quantificação das espécies químicas. Particularmente, a cromatografia de íons refere-se ao método de separação e determinação de íons.³¹

Esta técnica é baseada em processo de separação dos componentes da amostra, onde estes podem distribuir-se entre duas fases: fase móvel e fase estacionária. O processo de separação é resultante de interações específicas entre as espécies presentes na amostra em ambas as fases. O mecanismo de interação com a fase estacionária é a troca iônica, onde as colunas utilizadas são constituídas por um grupo funcional carregado, geralmente SO_3^- , COO^- , NH_3^+ , NR_3^+ ligado a uma matriz polimérica, como sílica ou copolímero. A fase móvel também contém espécies iônicas, gerando uma competição entre a distribuição das espécies presentes na amostra entre a fase móvel e a fase estacionária. Para cada íon, o processo de troca é caracterizado pelo equilíbrio de distribuição entre a fase móvel e a fase estacionária.³¹

O tempo de retenção é um importante parâmetro para a identificação de um íon na IC. O tempo de retenção consiste no tempo em que o íon leva para ser eluído através da coluna cromatográfica. Este tempo é diferente para cada um dos íons presentes, e depende de vários fatores, como por exemplo, o material da coluna utilizado, a vazão em que a eluição ocorre e também a composição da fase móvel.

A detecção dos íons em solução baseia-se principalmente no método condutométrico. A condutividade é a capacidade de uma espécie em conduzir corrente elétrica. Uma vez que eletrólitos aquosos são frequentemente usados como fase móvel em cromatografia de íons, o detector deve ser capaz de responder as mudanças relativamente pequenas na condutividade total do eluente após a separação causada pelos íons analisados.³²

A condutância elétrica é uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução. O detector por condutividade tem a capacidade de monitorar todas as espécies iônicas. Porém, íons presentes na fase móvel, principalmente o íon sódio, possuem elevada condutividade, acarretando assim em problemas na aplicação da condutância elétrica para quantificar as espécies iônicas presentes em baixas concentrações. O uso de um supressor do eluente ajuda a superar este problema. O supressor é posicionado após a coluna de separação, onde ocorre a conversão dos íons do eluente, em espécies que contribuam para uma condutância baixa ou nula.³²

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 geralmente é preparada a partir de uma mistura de uma solução 3,2 mmol L⁻¹ de Na₂CO₃ e 1 mmol L⁻¹ de NaHCO₃.³³

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

A decomposição das amostras foi feita por combustão iniciada por micro-ondas em um sistema pressurizado com 20 atm de oxigênio. As extrações de sal foram feitas com água, no mesmo sistema de micro-ondas (Multiwave 3000[®], Microwave Sample Preparation System, Anton Paar), conforme mostrado na Figura 2. O sistema é equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade para 80 mL cada. As condições máximas de operação para a temperatura, pressão e potência foram de 280 °C, 80 atm e 1400 W, respectivamente. O sistema possui sensores de temperatura e pressão, permitindo o monitoramento destes parâmetros em tempo real.



Figura 2. Forno de micro-ondas comercial utilizado para a decomposição das amostras por MIC e para a extração com água.

Na decomposição utilizando combustão por micro-ondas, foi utilizado um suporte de quartzo que é inserido no interior do frasco. Este suporte possui algumas modificações em relação ao suporte disponível comercialmente (foi adaptada uma peça de quartzo que serve como proteção da tampa de teflon e auxilia na etapa de refluxo). A amostra, inserida em um invólucro de polietileno com o auxílio de uma seringa, foi colocada sobre o papel filtro posicionado na base do suporte de quartzo, conforme mostra a Figura 3.



Figura 3. Amostra de petróleo inserida no invólucro de polietileno, posicionada na base do suporte de quartzo.

Na extração de sal com água não é utilizado o suporte de quartzo. Nesse método, a amostra de petróleo é adicionada diretamente no frasco, juntamente com a água e pérolas de vidro para evitar projeção da mistura durante o aquecimento, conforme mostrado na Figura 4.



Figura 4. Frasco de quartzo utilizado na extração com petróleo, água e pérolas de vidro.

A determinação de cloreto foi feita por cromatografia de íons, utilizando um cromatógrafo com detector por condutividade (modelo IC detector, Metrohm). O cromatógrafo possui um sistema de supressão química (modelo 833 Supressor unit, Metrohm) e sistema de diálise (membrana de acetato de celulose com diâmetro de

9 cm e poros de 0,2 μm). Foi utilizada uma alça de amostragem de 100 μL e um amostrador automático com capacidade para até 112 amostras (modelo 858 Professional Sampler Processor, Metrohm). Foi também utilizada uma coluna de troca iônica com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico), modelo Metrosep A Supp 5 (150 x 4 mm d.i., 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm) e uma pré-coluna com o mesmo material de preenchimento da coluna de troca iônica (modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard, 5 x 4 mm d.i., 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm). A vazão da bomba foi ajustada em 0,7 mL min^{-1} .

A determinação do teor de água foi feita em um titulador automático (modelo Titrand 836, Metrohm), pelo método de Karl Fischer.

A determinação da densidade do óleo foi feita utilizando um densímetro (modelo Density Meter DMA 4500M, Anton Paar). A viscosidade foi determinada em um reômetro (modelo DV-III Ultra Programable, Brookfield) equipado com um pêndulo de inox (modelo SC4-21, Brookfield) e sistema de aquecimento (Thermosel Accessory, Brookfield).

Para as análises, também foi utilizada chapa de aquecimento com agitação magnética (Velp Científica, modelo ARE), balança digital Shimadzu, com resolução de 0,0001 g e capacidade de 220 g (modelo AY 220), balança analítica Marte, com resolução de 0,001 g e capacidade de 500 g (modelo AL 500) e capela de fluxo laminar (Veco do Brasil, modelo CFLH 12).

4.2 Reagentes

A água utilizada foi destilada, desionizada em coluna de troca iônica e posteriormente purificada em um sistema Milli-Q[®] (Millipore, www.millipore.com, EUA), com resistividade final de 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$.

A fase móvel foi preparada a partir da dissolução de Na_2CO_3 P.A. (Merck) e NaHCO_3 P.A. (Merck) em água, sendo que a concentração da fase móvel foi de 3,2 mmol L^{-1} e 1 mmol L^{-1} de Na_2CO_3 e NaHCO_3 , respectivamente. A coluna supressora foi regenerada periodicamente com solução de H_2SO_4 5 mmol L^{-1} em água. Para o preparo da solução absorvedora de NH_4OH 10 mmol L^{-1} foi utilizada uma solução estoque de NH_4OH 6,62 mol L^{-1} . A solução de nitrato de amônio 6 mol L^{-1} , utilizada como iniciador da combustão, foi preparada a partir da dissolução do

sal de NH_4NO_3 (Merck) em água purificada. Foi utilizado oxigênio com pureza de 99,9991% (White Martins) para a pressurização dos frascos de quartzo do sistema de combustão.

Para a descontaminação dos frascos de quartzo foi utilizado HNO_3 P.A. (Merck) e água purificada.

Para a determinação do teor de água pelo método Karl Fischer foi utilizado tolueno P.A. (Mallinckrodp), metanol P.A. (Merck) e reagente comercial denominado Hydranal Composite 5[®] (Sigma-Audrich).

4.3 Materiais diversos

Os materiais de uso comum de laboratório, como espátula e pinça, bem como as agulhas e seringas utilizadas nas etapas de extração, foram descontaminadas com água purificada e aquecida a 80 °C, e posteriormente lavadas abundantemente com água ultra-pura a temperatura ambiente.

O polietileno, utilizado como invólucro da amostra, foi descontaminado com álcool etílico em um béquer de 1000 mL. Este béquer foi imerso em um banho de ultrassom de 35 kHz durante 40 minutos. Posteriormente, o álcool etílico foi substituído por água e o béquer foi colocado novamente no banho de ultrassom durante 20 minutos. Após essa etapa, o polietileno foi secado em capela de fluxo laminar.

O papel-filtro (Schleicher & Schüll n.º 5891, 90 mm de diâmetro, Alemanha) utilizado na base do sistema de combustão foi descontaminado pelo mesmo método de descontaminação do polietileno. Normalmente, feito uma etapa prévia antes da secagem, que consistiu em deixar os papéis filtros imersos em água fervente durante aproximadamente 2 horas.

4.4 Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/Petrobras). As otimizações dos procedimentos de MIC e MW-AE foram feitas com quatro amostras de petróleo denominadas C, D, E e F. Posteriormente,

as condições estabelecidas para cada procedimento foram aplicadas em uma amostra de petróleo leve e petróleo médio, denominadas A e B. As amostras foram agitadas manualmente por cerca de 3 minutos antes de serem pesadas. No processo de extração, a amostra foi pesada diretamente no frasco de quartzo enquanto que para o processo de combustão as amostras foram pesadas no invólucro de polietileno, com o auxílio de uma seringa.

4.4.1. Determinação da densidade

A determinação da densidade das amostras foi feita de acordo com a norma ASTM D 5002.³⁴ Neste método, uma alíquota de amostra de petróleo foi injetada, com o auxílio de uma seringa, diretamente no equipamento, com a temperatura controlada a 40 °C. O equipamento efetua o cálculo do °API (citado no item 3.1.2) das amostras a partir dos resultados obtidos para densidade.

4.4.2 Determinação da viscosidade

A viscosidade do óleo foi determinada de acordo com algumas normas utilizadas para óleos lubrificantes³⁵ e diesel.³⁶ A amostra foi introduzida na câmara de medida do reômetro com o auxílio de uma seringa. A temperatura do óleo foi mantida a 40°C. A viscosidade foi determinada através da velocidade de rotação do pêndulo no meio contido na câmara do equipamento.

4.4.3 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água nas amostras de petróleo foi feita utilizando o método de Karl Fischer, conforme a norma ASTM D 4377³⁷ que consiste em uma titulação potenciométrica. Para a análise, aproximadamente 200 mg de petróleo foram introduzidos com o auxílio de uma seringa, no interior do frasco de titulação, sendo dissolvida em uma mistura de tolueno e metanol na proporção de 3:1, respectivamente. Em seguida, a mistura foi titulada com o reagente comercial Hydranal Composite 5[®].

4.4.4 Preparo do invólucro para MIC

Para o preparo do invólucro com a amostra de petróleo, o filme de polietileno (com dimensões de 8 x 6 cm) foi enrolado em um bastão de vidro. Com o auxílio de uma resistência elétrica o filme de polietileno foi moldado conforme o tamanho desejado. As etapas do método de formação dos invólucros estão mostradas na Figura 5.

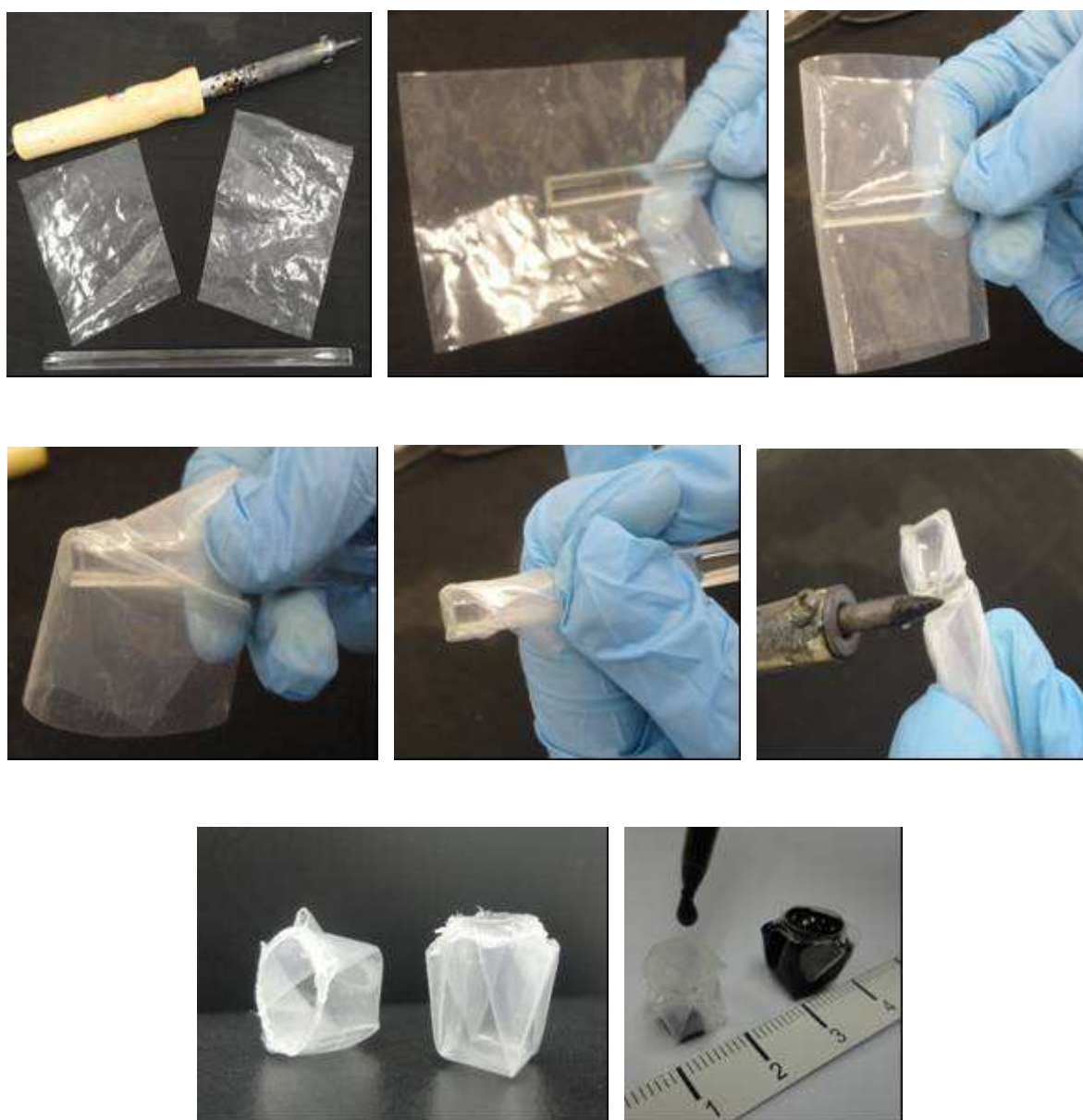


Figura 5. Sequência de preparo do invólucro de polietileno para MIC das amostras de petróleo.

No processo de extração, a amostra foi pesada diretamente no frasco de quartzo enquanto que para o processo de combustão as amostras foram pesadas no invólucro de polietileno, com o auxílio de uma seringa.

4.4.5 Método de decomposição das amostras

4.4.5.1 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

Após pesar o petróleo (cerca de 200 mg) nos invólucros de polietileno, estes foram colocados em 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. O suporte foi colocado no interior do frasco de quartzo que continha 6 mL da solução absorvedora, com o auxílio de uma haste de vidro.

O sistema foi fechado, os frascos foram fixados no rotor e pressurizados com oxigênio com o auxílio de uma ponteira de PTFE (pressão de 20 atm por 1 min). Na etapa de pressurização, a ponteira de PTFE foi posicionada no orifício para o alívio da pressão e, simultaneamente, a válvula de escape dos gases foi mantida parcialmente aberta para permitir que o frasco fosse preenchido com oxigênio.

Após a pressurização, a capa de proteção do rotor foi colocada e o conjunto foi posicionado no interior da cavidade do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento do forno de micro-ondas para a decomposição por MIC está mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas.

Etapa	Potência (W)	Tempo de rampa (min)	Tempo de permanência (min)	Resfriamento
1	1400	-	5	FAN 1
2	0	-	20	FAN 2

Taxa de aumento de pressão: 3 bar s^{-1} , temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 atm.

Após o final do programa de aquecimento e resfriamento dos frascos, o rotor foi retirado da cavidade do forno. A despressurização dos frascos foi feita a partir da abertura da válvula de escape dos gases. Os frascos foram retirados do rotor e colocados em um suporte. As paredes dos frascos e os suportes de quartzo foram lavados com água ultra-pura. O extrato foi coletado em frasco de polipropileno e o volume foi completado até 30 mL.

4.4.5.2 Extração de cloreto em água com aquecimento por radiação micro-ondas

Após pesar cerca de 10 g de petróleo diretamente nos frascos de quartzo contendo perolas de vidro no seu interior, foram adicionados 20 mL de água ultra-pura. O sistema foi fechado, os frascos foram fixados no rotor, a capa de proteção do rotor foi colocada e o conjunto foi posicionado no interior da cavidade do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento do forno de micro-ondas está mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado para a extração de cloro nas amostras de petróleo.

Etapa	Potência (W)	Tempo de rampa (min)	Tempo de permanência (min)	Resfriamento
1	1200	10	15	FAN 1
2	0	-	40	FAN 2

Taxa de aumento de pressão: 3 bar s⁻¹, temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 75 bar.

Após o final do programa e resfriamento dos frascos, o rotor foi retirado da cavidade do forno. Os frascos foram retirados do rotor e colocados em um suporte. Com o auxílio de uma seringa, todo o volume de água presente no frasco foi retirado e colocado em um frasco de polipropileno, o qual foi avolumado a 30 mL. Logo após a remoção da água da primeira etapa de extração, foram adicionados mais 20 mL de água no frasco de quartzo e repetiu-se o programa de aquecimento.

Todas estas etapas citadas anteriormente foram repetidas mais 4 vezes, totalizando 5 etapas de extração.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Caracterização das amostras

Para a avaliação dos métodos de decomposição e extração de petróleo para posterior determinação de cloreto por IC (expresso como NaCl), foram utilizadas nesse trabalho duas amostras de petróleo previamente submetidas ao processamento primário na refinaria para remoção de água. As amostras foram denominadas A e B, e foram caracterizadas antes da aplicação dos métodos propostos. As demais amostras foram utilizadas apenas para a otimização dos métodos avaliados e não foram caracterizadas. Contudo, de acordo com informações recebidas da PETROBRAS tratam-se de amostras de petróleo leve e médio. Estas amostras foram denominadas C, D, E e F.

Primeiramente, foram avaliados parâmetros como densidade, viscosidade e o teor total de água em cada amostra. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades das amostras de petróleo.

Amostra	Densidade (g cm ⁻³)	Viscosidade (cP)	Teor de água (%)
A	0,851	105,6	0,14
B	0,886	318,5	0,45

De acordo com os parâmetros inicialmente avaliados, a densidade foi utilizada para a determinação do °API das amostras. De acordo com esses resultados, os valores de °API foram de 34,59 e 28,16, para as amostras A e B, respectivamente. Neste caso estas amostras são consideradas como petróleo leve e médio, respectivamente. Com relação às viscosidades determinadas, esses valores estão de acordo com o previsto para amostras de petróleo bruto, mas cabe destacar que esse parâmetro não é o mais recomendado para a classificação de petróleos, sendo aceitável qualquer valor abaixo de 100.000 cP.¹²

O teor de água é uma importante informação, pois permite avaliar, juntamente com outros parâmetros, a condição do petróleo antes de ser encaminhado para o

processo de destilação. Um teor de água inferior a 0,5 % é considerado satisfatório para óleo bruto.¹²

5.2 Avaliação de um invólucro da amostra para a decomposição por MIC

As amostras A e B utilizadas neste estudo são consideradas petróleos leves e médios respectivamente. Uma das dificuldades encontradas para decomposição de petróleos leves e médios por combustão iniciada por micro-ondas está relacionada ao preparo do invólucro das amostras. O petróleo flui pelo filme de polietileno de baixa densidade muito rapidamente dificultando o fechamento do mesmo para massas de amostra superiores a 100 mg. Visando eliminar este inconveniente e utilizar massas maiores de amostra, todos os testes foram feitos utilizando um invólucro feito de polietileno de alta densidade, conforme já citado no item 4.4.2. O novo material do invólucro permite a decomposição de massas maiores de amostra, a qual é pesada no interior do invólucro, que permanece aberto, sem que ocorra vazamento do petróleo leve. O fato de o invólucro permanecer aberto durante a etapa de combustão permite um maior contato da amostra com o O₂, o que provavelmente facilita a queima da amostra.

5.3 Avaliação da massa de amostra para MIC

Massas de amostra de 50, 100, 150, 200 e 250 mg foram previamente avaliadas a fim de verificar a influência da variação da massa nos resultados obtidos para a determinação da concentração de sal utilizando MIC como método de decomposição. Além disso, estes ensaios foram feitos para investigar a maior massa de petróleo que poderia ser decomposta com o objetivo de diminuir o limite de quantificação do método. Estes estudos foram feitos utilizando 6 mL de solução absorvedora (NH₄OH 10 mmol L⁻¹), 20 bar de O₂ e 5 min de refluxo (1400 W), seguidos de 20 min de resfriamento.

De acordo com os resultados obtidos, pode ser observado que para a decomposição de massas de amostra de 50 a 200 mg não houve diferença estatística significativa (ANOVA, com nível de confiança de 95%) entre os valores

obtidos para a determinação de sal. Contudo, quando foi utilizada a massa de amostra de 250 mg, foi observada a queima incompleta da amostra (e o digerido final apresentou resíduos de óleo).

Desta forma, para a decomposição das amostras utilizando MIC foram utilizados até 200 mg de amostra.

5.4 Avaliação do tempo de refluxo e de resfriamento utilizando MIC

Uma avaliação do tempo de refluxo foi feita após a combustão das amostras para verificar se o tempo de 5 min estava sendo adequado para a lavagem do frasco e do suporte de quartzo e completa solubilização do sal presente nas amostras. Ainda, foi verificada a influência do tempo de resfriamento a fim de avaliar se alguma perda de analito poderia estar ocorrendo durante a abertura dos frascos ao final do programa (para aliviar a pressão interna), estando a solução final com diferentes temperaturas.

Para avaliar o tempo de refluxo e de resfriamento adequado para a decomposição de petróleo e posterior determinação de sal, 100 mg de uma amostra foram decompostos com 6 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol L⁻¹ e pressão de 20 atm de O₂.

Os tempos de refluxo avaliados foram de 5, 10, 15 e 20 min (1400 W), seguidos de 60 minutos de resfriamento. O tempo elevado empregado para arrefecimento do sistema foi escolhido para possibilitar que temperaturas inferiores a 30 °C fossem atingidas. Conforme mostrado na Tabela 6, não houve diferença na concentração de sal para os diferentes tempos de refluxo estudados (ANOVA, com nível de confiança de 95%). Sendo assim, concluiu-se que 5 min de refluxo foram suficientes para permitir que ocorresse o refluxo da solução absorvedora e a sua posterior condensação nas paredes do frasco, lavando-as juntamente com o suporte utilizado.

Após a avaliação do tempo de refluxo (5 min), foi feita uma avaliação do tempo de resfriamento (20, 40 e 60 min) do sistema após a MIC. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 6, as concentrações de sal obtidas após MIC seguidas de diferentes tempos de resfriamento, não apresentaram diferença significativa (ANOVA, com nível de confiança de 95%). Assim, os demais testes

foram conduzidos empregando 5 min de refluxo (1400 W) seguidos de 20 min de resfriamento.

Tabela 6. Avaliação do tempo de refluxo e de resfriamento empregados na decomposição de petróleos leves por MIC.

Tempo de refluxo (min)	Tempo de resfriamento (min)	NaCl, (mg kg ⁻¹)
5		186 ± 4
10	60	182 ± 12
15		182 ± 7
20		185 ± 5
	20	182 ± 5
5	40	182 ± 16
	60	185 ± 6

5.5 Avaliação da solução absorvedora para MIC

A escolha da solução absorvedora mais adequada para absorção do analito liberado após a MIC é de extrema importância, pois o tipo e a concentração da solução podem não ser os mesmos para as diferentes amostras. Dessa forma, foi feita uma avaliação do emprego das soluções de (NH₄)₂CO₃ (10 a 250 mmol L⁻¹), NH₄OH (10 a 250 mmol L⁻¹) e água, como soluções absorvedoras para a decomposição por MIC. Estas soluções foram escolhidas tendo em vista a maior adequação com a técnica de IC utilizada para a determinação de cloreto. Estes ensaios foram feitos empregando 100 mg de amostra, pressão de 20 atm de O₂ e 6 mL de solução absorvedora.

Conforme pode ser observado na Figura 6, os resultados obtidos utilizando NH₄OH como solução absorvedora não apresentaram diferença estatística significativa. Quando estes resultados foram comparados com aqueles resultados obtidos pela utilização de soluções de (NH₄)₂CO₃ e água como solução absorvedora. Apesar da similaridade entre os resultados, os valores determinados para a solução de NH₄OH apresentaram desvio padrão entre as replicatas inferior a 5 %, enquanto que para as soluções de (NH₄)₂CO₃ os desvios foram de aproximadamente 10 %. Outro aspecto importante é que os valores obtidos para a concentração de sal quando as soluções de (NH₄)₂CO₃ 10 a 250 mmol L⁻¹ foram avaliadas não

apresentaram diferença estatística significativa (ANOVA, com nível de confiança de 95%). Por outro lado, o emprego da solução mais concentrada de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dificultou a etapa de determinação por IC devido a interferências onde o pico correspondente ao cloreto não pode ser identificado.

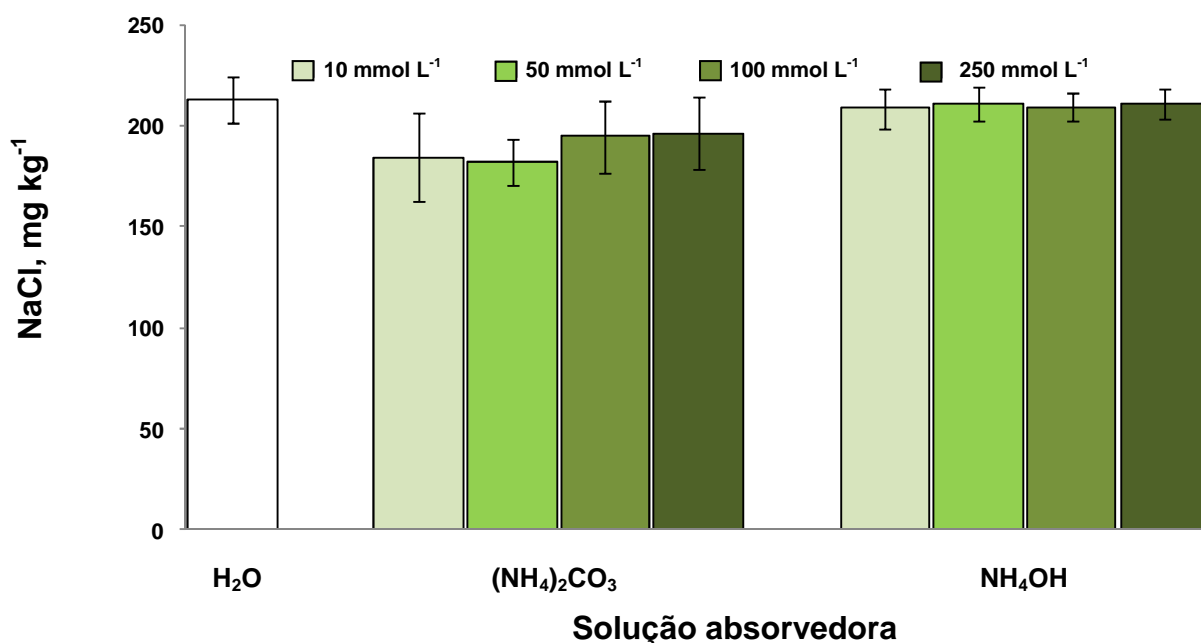


Figura 6. Resultados obtidos para cloreto (expresso como NaCl) por IC para a avaliação da solução absorvedora, após MIC.

Nos ensaios envolvendo a utilização de NH_4OH como solução absorvedora, não foi observada diferença significativa nos resultados de sal utilizando qualquer uma das concentrações avaliadas (Figura 6). Para a solução de NH_4OH 250 mmol L^{-1} também foi verificada interferência na etapa de determinação por IC, havendo a necessidade de diluição da amostra.

Desta forma, considerando as observações relacionadas à concentração da solução absorvedora, os resultados com NH_4OH apresentaram menor RSD em relação ao $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e também de forma a obter um pH levemente alcalino em relação ao uso de água, favorecendo assim a retenção do analito em solução e a minimização de interferências no IC, optou-se por utilizar a solução de NH_4OH 10 mmol L^{-1} .

Após a avaliação dos diferentes tipos e concentrações de soluções absorvedoras, foi feito um estudo para verificar se o aumento do volume de solução absorvedora poderia contribuir para obtenção de melhores resultados para a decomposição de petróleos leves por MIC. Neste sentido, a solução de NH_4OH 10 mmol L^{-1} foi utilizada e os volumes avaliados variaram de 6 a 20 mL. Os resultados obtidos para a concentração de sal foram de 209 ± 4 ; 212 ± 6 e $200 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$ utilizando 6, 15 e 20 mL de solução absorvedora, respectivamente. Como os resultados não apresentaram diferença estatística significativa (ANOVA, com nível de confiança de 95%), os demais estudos foram conduzidos empregando 6 mL de NH_4OH 10 mmol L^{-1} , sendo que este é o menor volume que pode ser empregado na decomposição por MIC, segundo recomendação do fabricante do forno de micro-ondas utilizado.

5.6 Avaliação da proporção entre amostra e água para extração com micro-ondas

Para a extração com micro-ondas utilizou-se somente água como solução absorvedora. Inicialmente, a quantidade de água utilizada para a extração foi de 20 mL para 10 g de amostra. Uma avaliação da quantidade de amostra em relação ao volume de água foi feita através de um planejamento fatorial com nove experimentos. Cabe ressaltar que para estes ensaios o programa de aquecimento utilizado foi de 30 min a 800 W (10 min de rampa). Os resultados obtidos para a concentração de sal estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Determinação de sal por IC após MW-AE de acordo com planejamento fatorial empregado para avaliar a influência da proporção amostra e água.

Volume de água, mL	Massa de amostra, g	NaCl, mg kg ⁻¹
20	1	37,1 ± 4,0
30	1	38,9 ± 5,8
40	1	39,6 ± 1,5
20	5	39,3 ± 1,8
30	5	41,6 ± 2,5
40	5	37,5 ± 1,7
20	10	35,8 ± 1,9
30	10	38,3 ± 2,6
40	10	36,4 ± 1,4

Os resultados determinados para a concentração de sal na amostra não apresentaram diferenças significativas (ANOVA, com nível de confiança de 95%) empregando massas de amostra de 1 a 10 g e volumes de água de 20 a 40 mL. Desta forma, para os demais experimentos, a massa de amostra e o volume de água utilizada foram de 10 g e 20 mL, respectivamente.

5.7 Avaliação do tempo de aquecimento e da potência de irradiação micro-ondas para MW-AE

A potência de irradiação das micro-ondas foi investigada de forma a verificar a possibilidade de uma maior eficiência na extração de sal das amostras de petróleo leve, além de buscar a redução do tempo de extração até então empregado (30 min a 800 W). Esta avaliação foi feita para 3 amostras através de um planejamento fatorial com 9 experimentos, onde potências de 500 a 1200 W e tempos de 15 a 45 min foram empregados. Uma rampa de aquecimento de 10 min foi utilizada para todos os ensaios. É importante salientar que, para estes ensaios, a proporção de massa de amostra e volume de água foi mantida em 10 g e 20 mL, respectivamente.

Os resultados obtidos para a concentração de sal em diferentes potências e tempos de irradiação estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Planejamento fatorial para avaliar a influência da potência e do tempo de irradiação para a determinação de sal por IC após MW-AE.

Petróleo	Tempo, min	Potência, W	NaCl, mg kg ⁻¹
C	15	500	31,8 ± 1,0
	30	500	35,4 ± 2,0
	45	500	36,6 ± 2,7
	15	800	35,4 ± 1,5
	30	800	39,8 ± 1,4
	45	800	35,4 ± 1,7
	15	1200	37,9 ± 3,1
	30	1200	35,5 ± 3,0
	45	1200	36,6 ± 1,9
D	15	500	21,8 ± 1,0
	30	500	23,4 ± 0,8
	45	500	23,4 ± 1,1
	15	800	27,6 ± 0,9
	30	800	26,9 ± 0,7
	45	800	25,7 ± 0,6
	15	1200	25,5 ± 0,7
	30	1200	27,4 ± 1,0
	45	1200	25,5 ± 1,5
E	15	500	35,2 ± 1,0
	30	500	41,4 ± 3,8
	45	500	56,9 ± 3,0
	15	800	56,6 ± 1,8
	30	800	61,0 ± 2,0
	45	800	57,3 ± 2,4
	15	1200	57,4 ± 1,0
	30	1200	60,4 ± 1,5
	45	1200	57,4 ± 1,2

Conforme pode ser observado na Tabela 8, para as três amostras utilizadas, quando a potência de 500 W foi empregada durante 15 min, as recuperações para a concentração de sal não foram quantitativas. Para os demais tempos e potências avaliadas, os resultados não apresentaram diferenças significativas (ANOVA, com nível de confiança de 95%). É importante destacar que estes resultados representam o somatório de até cinco etapas de extrações. Os programas de aquecimento de 15, 30 e 45 min a 1200 W representaram uma eficiência de extração de sal de aproximadamente 95%, já na primeira extração. Para as demais potências empregadas, esta eficiência foi obtida apenas com 30 e 45 min de aquecimento. Tendo em vista o menor tempo envolvido no método de MW-AE e a necessidade de uma menor quantidade de extrações, o programa de aquecimento de 15 min a 1200 W foi escolhido para os ensaios posteriores.

5.8 Avaliação do uso de solução alcalina (NH₄OH) e redutora (KI / NH₄OH) para extração

O método de MW-AE consiste na extração de cloro na forma de cloreto para a fase aquosa para a posterior determinação por IC. No entanto, o cloreto em pH ácido e meio oxidante pode ser convertido a Cl₂ ($2\text{Cl}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) e, conseqüentemente, perdido.³⁸ Desta forma, foram feitos ensaios utilizando uma solução de NH₄OH 50 mM para que um pH levemente alcalino (aproximadamente 8) fosse obtido. Adicionalmente, outro ensaio foi feito utilizando a solução redutora de KI/NH₄OH na concentração de 75 mg L⁻¹ de iodeto, para reduzir o cloro formado para cloreto ($\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$, E° = 1,396 / $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$, E° = 0,620).²⁷ A concentração de iodeto nas soluções utilizadas foi definida considerando uma concentração em excesso para reduzir o cloro, porém que não acarretaria problemas na etapa de determinação por IC. Estes ensaios foram feitos com amostras denominadas C, D e F. O programa de aquecimento utilizado foi de 15 min a 1200 W (rampa de 10 min) e os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 9. Para melhor comparação dos resultados, são mostrados os teores de sal obtidos para as amostras de petróleos leves utilizando apenas água para a extração.

Tabela 9. Determinação de sal por IC após MW-AE com diferentes soluções absorvedoras. A massa de amostra e volume de água utilizados foram de 10 g e 20 mL, respectivamente.

Amostra	Concentração de NaCl, mg kg ⁻¹		
	Água	NH ₄ OH (50 mM)	KI (75 mg L ⁻¹)
D	28,8 ± 1,7	23,4 ± 5,1	27,1 ± 2,0
C	31,6 ± 1,2	22,9 ± 1,0	30,3 ± 1,7
F	246 ± 10	210 ± 15	241,5 ± 15

Os resultados obtidos para o teor de sal utilizando soluções de NH₄OH e de KI/NH₄OH demonstraram que a perda de cloreto na forma de Cl₂, quando da utilização de água como solução absorvedora, não foi observada, considerando os resultados estatisticamente semelhantes (ANOVA, com nível de confiança de 95%).

5.9 Eficiência do número de extrações em relação ao teor de sal extraído

Devido à baixa concentração de sal extraído em apenas uma extração, foram realizadas etapas adicionais de extração. Para isto, após o fim do programa de aquecimento, a água foi retirada (mantendo a amostra no frasco de quartzo), foram adicionados mais 20 mL de água e o programa de aquecimento foi novamente utilizado. O método citado acima foi repetido mais quatro vezes resultando em um total de cinco extrações por amostra. Foi verificado que mais de uma etapa de extração pode ser necessária para aumentar a eficiência do método de extração de sal, conforme resultados mostrados na Figura 7 para a amostra B.

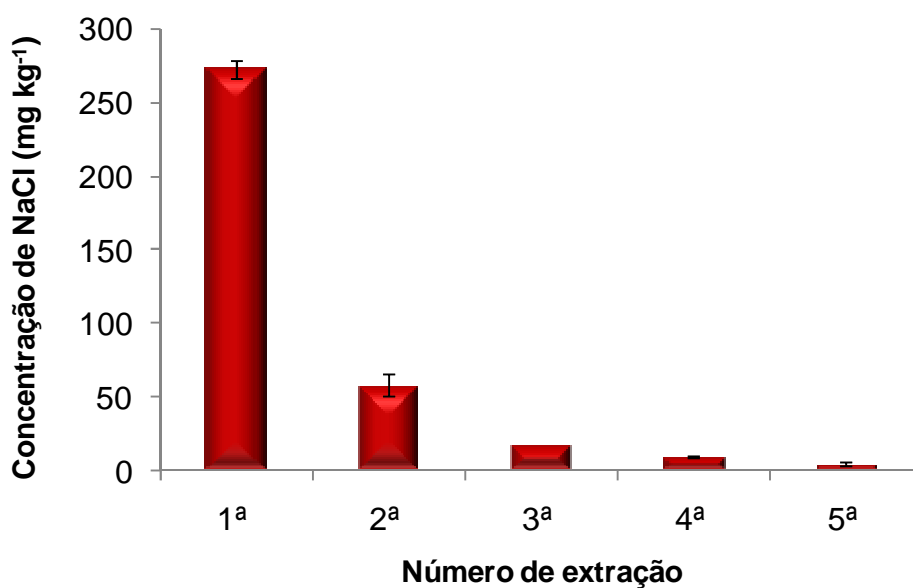


Figura 7. Influência do número de extrações em relação à concentração de sal extraída da amostra B.

A partir da concentração de sal extraída em cada etapa, foi possível estimar a eficiência de extração de sal após cada método, considerando o teor total de sal como sendo o somatório obtido em todas as etapas de extração. A eficiência de extração após cada etapa é mostrada na Figura 8, para a amostra B.

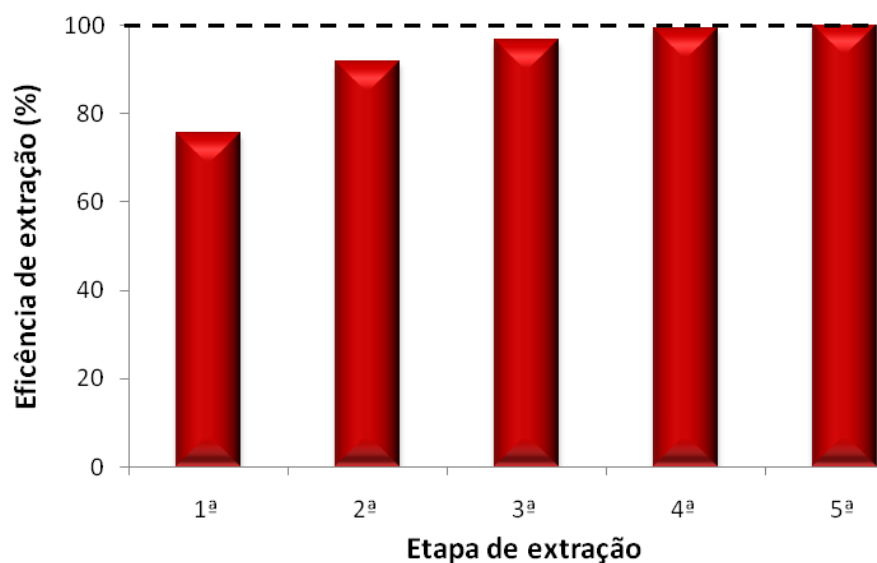


Figura 8. Eficiência do número de extrações em relação à concentração total de sal na amostra B.

De acordo com os resultados mostrados na Figuras 7 e 8, pode-se considerar que quatro extrações são suficientes para a extração quantitativa do sal presente na amostra, uma vez que na quinta etapa de extração a concentração de sal obtida estava abaixo do limite de detecção do método, que é de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Desta forma, a concentração total de cloreto extraído foi de $219,5 \pm 24,93 \text{ mg kg}^{-1}$, correspondendo a $361,9 \pm 24,03 \text{ mg kg}^{-1}$ de NaCl.

5.10 Comparação da extração com micro-ondas e MIC

Após a avaliação de diferentes parâmetros operacionais relacionados aos métodos de decomposição e extração das amostras de petróleo para posterior determinação de cloreto por IC e estimativa do teor total de sal, os resultados obtidos pelos dois métodos propostos foram comparados, como pode ser observado na Figura 11.

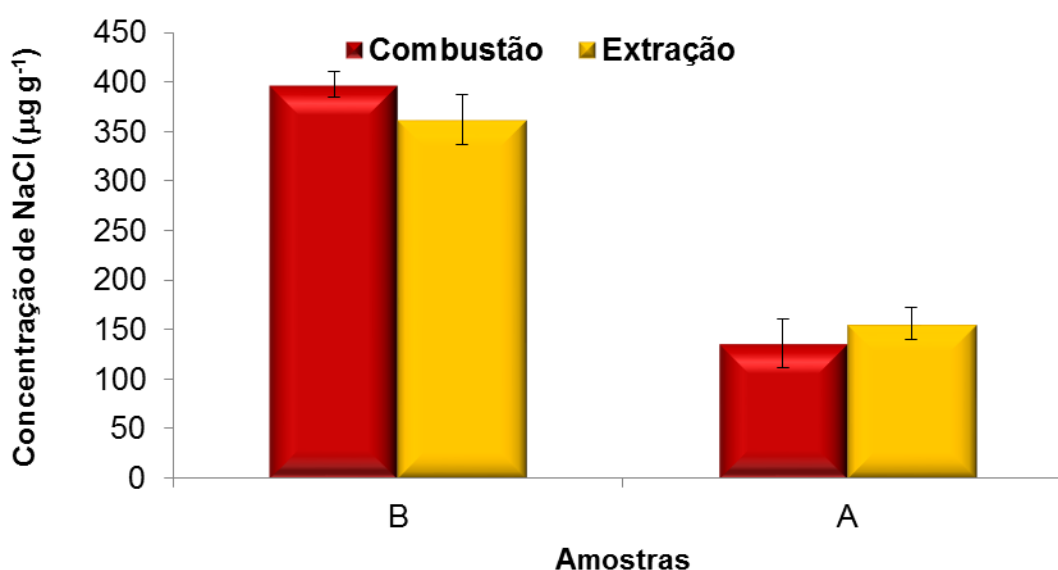


Figura 9. Concentração de sal nas amostras de petróleo estudadas, após procedimentos de decomposição e extração.

Como pode ser observado na Figura 9, não há diferença significativa entre os valores de sal obtidos na MIC e extração. Desta forma foi possível a determinação de sal nas amostras A e B utilizando os dois métodos propostos.

6. CONCLUSÃO

Os métodos propostos de extração assistida por radiação micro-ondas para remoção de sal e decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas se mostraram adequados para a posterior determinação de Cl em amostras de petróleo leve.

Para o método de MIC foram avaliados alguns parâmetros como o tempo de refluxo e resfriamento, tipo, concentração e volume da solução absorvedora (H_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 a 250 mmol L^{-1} e NH_4OH 10 a 250 mmol L^{-1}) bem como a massa de amostra utilizada. Com relação ao tempo de refluxo e de resfriamento, foi observado que os resultados obtidos foram independentes destes parâmetros e, portanto, nos ensaios realizados foram utilizados 5 min de refluxo e 20 min de resfriamento. A avaliação da solução absorvedora foi de extrema importância, tendo em vista que utilizando soluções de NH_4OH , foram obtidos resultados com menores desvios, não havendo diferença estatisticamente significativa entre os valores obtidos para diferentes concentrações de NH_4OH . Assim, a solução absorvedora escolhida foi NH_4OH 10 mmol L^{-1} . A variação do volume desta solução e da massa de amostra (até 200 mg) não influenciou nos resultados. Desta forma, após os ensaios feitos para a avaliação de alguns parâmetros, a condição otimizada foi: 6 mL de um solução de NH_4OH 10 mmol L^{-1} , 300 mg de amostra, 20 bar de O_2 e 5 min de refluxo, seguidos de 20 min de resfriamento. Com relação ao invólucro para amostra, foi verificado que o uso de polietileno de alta densidade permitiu que uma maior quantidade de amostra fosse empregada.

No método de MW-AE foram avaliados o tempo de resfriamento, a proporção água:amostra, tempo de aquecimento e potência de irradiação aplicada. A partir da avaliação destes parâmetros foi possível observar que os resultados obtidos para a concentração de sal não foram alterados com o uso de maiores tempos de resfriamento, a proporção água:amostra não apresentou variações significativas. A avaliação do tempo de aquecimento e potência demonstrou que empregando 15 min a 1200 W (10 min de rampa) foram obtidos maiores resultados para a concentração de sal após a primeira extração. É importante salientar que o resultado final (somatório do resultado de cinco extrações consecutivas) foi o mesmo para as diferentes condições de tempo e potência (com exceção da potência de 500 W e

tempo de 15 min). Desta forma, após os ensaios feitos para a avaliação dos parâmetros, a condição otimizada foi: 20 mL de água, 10 g de amostra e cinco extrações com 15 min de aquecimento a 1200 W, seguidos de 40 min de resfriamento.

Sendo assim, a concordância observada entre os resultados obtidos pelos procedimentos propostos e as normas indicadas pela ASTM para determinação de sal em petróleo, demonstram a viabilidade da utilização da extração e da combustão iniciada por micro-ondas como procedimentos alternativos para tal finalidade. Cabe destacar ainda algumas vantagens desses novos procedimentos em relação aos procedimentos oficiais, como o menor tempo de execução, menor limite de detecção, menor consumo de reagentes e substituição de solventes orgânicos tóxicos por soluções alcalinas diluídas ou até mesmo água e a possibilidade de extração de até oito amostras em uma mesma rodada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4^a edição, CRC Press, Boca Raton, 2006, 955 p.
2. Moraes, D.P., Antes, F.G., Pereira J.S.F., Santos M.F.P., Guimarães R.C.L., Barin J.S., Mesko M.F., Paniz J.N.G., Flores E.M.M., Microwave-assisted procedure for salinity evaluation of heavy crude oil emulsions, *Energy Fuels* 24 (2010), 2227-2232.
3. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470-99 (reapproved 2004) – Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric method), 2004.
4. Kunert R., *et al*, *Processamento Primário de Petróleo*, PETROBRAS, Escola de Ciências e Tecnologias E&P, Rio de Janeiro, 2007.
5. Hayes, Brittany, L. Ph.D., *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*, 2002, 295p.
6. Diehl, L.O., Moraes, D.P., Antes, F.G., Pereira, J.N.F., Santos, M.F.P., Guimarães, R.C.L., Paniz, J.N.G., Flores, E.M.M., Separation of heavy crude oil emulsions using microwave radiation for further crude oil analysis, *Separation Science and Technology* 46 (2011) 1358-1364.
7. Farah, M.A., *Petróleo e seus derivados*, LTC, Rio de Janeiro, 2012, 261 p.
8. Brasil, N.I., Araújo, S.A.M., Molina, S.C.E., *Processamento de Petróleo e Gás*, LTC, Rio de Janeiro, 2011, 266 p.
9. Ramalho, J.B.V.S., Silva, A.L.F., *Emulsões do Tipo Água-em-Óleo no Processamento Primário de Petróleo*, UNIVERSIDADE PETROBRAS, Escola de Ciências e Tecnologias E&P, Rio de Janeiro, 2007, 51 p.
10. Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I.J., Sjöblom, J., Pelizzetti, E., Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions, *Colloid & Polymer Science* 279 (2001) 232-239.
11. Farah, M.A., Oliveira, R.C., Caldas, J.N., Rajagopal, K., Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 48 (2005) 169-184.
12. Speight, J. G, *Handbook of Petroleum product Analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2002, 454 p.
13. Gary, J.H., Handwerk, G.E., *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 4^a edição, New York, 2001, 441 p.

14. 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.
15. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3230-99 (reapproved 2004) – Standard Test Method for salts in crude oil (electrometric method), 2004.
16. Jayaraman, A., Saxena, R.C., Corrosion and its control in petroleum refineries – a review, *Corrosion Prevention and Control* 42 (1995) 123-131.
17. Chang, Y.N., Wei, F.I., High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 3693-3698.
18. 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.
19. Thostenson, E.T., Chou, T.W., Microwave processing: fundamentals and applications, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 1055-1071.
20. Menéndez, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E.G., Bermúdez, J.M., Microwave heating processes involving carbon materials, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1-8.
21. Fortuny, M., Silva, E.B., Filho, A.C., Melo, R.L.F.V., Nele, M., Coutinho, R.C.C., Santos, A.F., Measuring salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure, *Fuel* 87 (2008) 1241-1248.
22. Nogueira, A.R.A. et al., in: F. J. Krug (Ed.) *Métodos de Preparo de Amostra, Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar*, 1ª ed., 2010, 276-289.
23. Sanseverino, A.M., Micro-ondas em síntese orgânica, *Química Nova* 4 (2002) 660-667.
24. Fortuny, M., Ramos, A.L.D., Dariva, C., Egues, S.M.S., Santos, A.F., Nele, M., Coutinho, R.C.B., Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo, *Química Nova* 31 (2008) 1553-1561.
25. Chan, C.C., Chen, Y.C., Demulsification of w/o emulsions by microwave radiation, *Separation Science and Technology* 37 (2002) 3407-3420.
26. Matthews, R.R., Determination of chlorides in petroleum, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 13 (1921) 325-326.

27. Harris, D.C., *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2003, 876 p.
28. Vogel, A.I., *Análise Química Quantitativa*, LTC, 6ª edição, São Paulo, 2002, 462 p.
29. Jeffery, G.H., Basset, J., Mendham, J., Denney, R.C., *Química Quantitativa*, 5ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 1992,
30. Skoog, D., Holler J.F., West M.D., Crouch S.R., *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª edição, Cengage Learning, São Paulo, 2006; 836 p.
31. Meyer, V.R., *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, Saint Gallen, 1988, 310 p.
32. Monografia Metrohm, *Práticas em Cromatografia de íons*, 2006, 142 p.
33. Collins, C.H., Braga, G.L., Bonato, P.S., *Fundamentos de Cromatografia*, UNICAMP, Campinas, 2006, 456 p.
34. *Annual Book of ASTM Standards*, Standard test method for density of crude oils by digital density analyzer, ASTM D 5002-06, 2006.
35. *Annual Book of ASTM Standards*, Standard test method for low-temperature viscosity of automotive fluid lubricants measured by Brookfield viscometer, ASTM D 2983-87, 1993.
36. *Annual Book of ASTM Standards*, Standard test method for rotation viscosity of heavy duty diesel drain oils at 100 °C, ASTM D 6895-03, 2003.
37. *Annual Book of ASTM Standards*, Standard test method for water in crude oil by potentiometric Karl Fischer titration, ASTM D 4377-06, 2006.
38. Lee, J.D., *Química inorgânica não tão concisa*, tradução da 5ª edição inglesa, Edgard Blücher Ltda, 1999, São Paulo, 527 p.