



**Dissertação de Mestrado**

**DETERMINAÇÃO DE CLORETO POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS  
EM PETRÓLEO EXTRAPESADO, COQUE E RESÍDUO DE VÁCUO  
APÓS DECOMPOSIÇÃO EM SISTEMA FECHADO POR  
COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS**

---

**Juliana Severo Fagundes Pereira**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS - Brasil**

**2007**

**DETERMINAÇÃO DE CLORETO POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS  
EM PETRÓLEO EXTRAPESADO, COQUE E RESÍDUO DE VÁCUO  
APÓS DECOMPOSIÇÃO EM SISTEMA FECHADO POR  
COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS**

---

por

**Juliana Severo Fagundes Pereira**

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

Santa Maria, RS - Brasil

2007

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

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE CLORETO POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS EM  
PETRÓLEO EXTRAPESADO, COQUE E RESÍDUO DE VÁCUO APÓS  
DECOMPOSIÇÃO EM SISTEMA FECHADO POR COMBUSTÃO INICIADA POR  
MICROONDAS**

elaborada por

**Juliana Severo Fagundes Pereira**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de

**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

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

---

Regina Célia Lourenço Guimarães (CENPES/PETROBRÁS -RJ)

---

Renato Zanella (UFSM-RS)

Santa Maria, 27 de julho de 2007.

***Dedico este trabalho a todas as pessoas que me apoiaram e me incentivaram durante esta trajetória, em especial, aos meus pais, minhas irmãs e ao Fábio que estiveram sempre presentes.***

## AGRADECIMENTOS

---

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria, pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação, pelo apoio durante toda a execução deste trabalho e pela amizade construída durante estes anos de convívio.

Ao Prof. **Renato Zanella**, pela participação como banca examinadora, pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e pelo apoio durante a execução do trabalho.

À **Regina Célia Lourenço Guimarães**, pelo apoio constante, participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

À **Maria de Fátima Pereira dos Santos**, pela amizade, pelo apoio, pelas sugestões e contribuições durante toda a execução deste trabalho.

Ao Prof. **José Neri G. Paniz** e Prof. **Valderi L. Dressler**, pelo exemplo profissional, amizade e pelo auxílio no decorrer deste trabalho.

Ao **CENPES/PETROBRÁS** pela oportunidade de execução deste trabalho, pelo apoio e por conceder as amostra e informações relevantes para este trabalho.

Aos colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental, pela amizade, incentivo e companheirismo demonstrados. Agradeço, em especial, aos colegas Fábio, Paola, Liange, Diogo e Cristiano pela colaboração direta no desenvolvimento deste trabalho.

## SUMÁRIO

---

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<i>viii</i>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<i>xi</i>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<i>xiii</i>
<b>RESUMO</b> .....	<i>xvi</i>
<b>ABSTRACT</b> .....	<i>xvii</i>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	3
<b>2.1. PETRÓLEO</b> .....	4
<b>2.1.1. Classificação</b> .....	4
<b>2.1.2. Composição</b> .....	5
<b>2.1.3. Processo de refino</b> .....	7
<b>2.1.4. Coque</b> .....	10
<b>2.1.5. Resíduo de vácuo (RV)</b> .....	10
<b>2.1.6. Problemas relacionados à presença de sais em refinarias</b> .....	11
<b>2.2. PREPARO DE AMOSTRAS</b> .....	14
<b>2.2.1. Fusão</b> .....	18
<b>2.2.2. Decomposição por via úmida</b> .....	19
<b>2.2.3. Decomposição por via úmida em sistemas fechados</b> .....	19
2.2.3.1. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional.....	20
2.2.3.2. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação microondas .....	21
<b>2.2.4. Combustão</b> .....	24
2.2.4.1. Combustão em sistemas abertos .....	24
2.2.4.1.1. Tubo de combustão .....	24

2.2.4.1.2. Combustão por via seca .....	28
2.2.4.1.3. Combustão à baixa temperatura com oxigênio excitado .....	30
2.2.4.1.4. Sistema Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio.....	31
2.2.4.2. Combustão em sistema dinâmico.....	32
2.2.4.2.1. Trace-O-mat® .....	32
2.2.4.3. Combustão em sistemas fechados.....	33
2.2.4.3.1. Frasco de combustão de Schöniger .....	33
2.2.4.3.2. Bomba de combustão.....	38
2.2.4.3.3. Combustão iniciada por microondas (MIC).....	41
<b>2.3. TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO .....</b>	<b>45</b>
2.3.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X.....	45
2.3.2. Titrimetria.....	45
2.3.3. Coulometria .....	46
2.3.4. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado .....	47
2.3.5. Cromatografia.....	49
<b>2.4. DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO E DERIVADOS POR METODOLOGIAS INDICADAS POR NORMAS OFICIAIS .....</b>	<b>52</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>55</b>
3.1. INSTRUMENTAÇÃO .....	56
3.2. REAGENTES .....	59
3.3. MATERIAIS DIVERSOS.....	60
3.4. MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS .....	61
3.5. AMOSTRAS .....	62
3.5.1. Preparo das amostras e avaliação da homogeneidade .....	63

3.5.2. Caracterização da amostra de petróleo .....	66
<b>3.6. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS.....</b>	<b>66</b>
<b>3.7. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>67</b>
<b>3.7.1. Decomposição por combustão iniciada por microondas.....</b>	<b>67</b>
3.7.1.1. Determinação do tempo de combustão.....	69
3.7.1.2. Pressões máximas atingidas durante o processo de combustão.....	70
3.7.1.3. pH das soluções absorvedoras antes e após a etapa de combustão.....	70
3.7.1.4. Avaliação da formação de clorato após a combustão .....	70
3.7.1.5. Determinação do teor de carbono residual.....	71
<b>3.7.2. Decomposição por via úmida assistida por microondas .....</b>	<b>71</b>
<b>3.8. DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO PELO MÉTODO     OFICIAL INDICADO PELA NORMA ASTM D 6470-99.....</b>	<b>73</b>
<b>3.9. EXTRAÇÃO DE CLORETO COM ÁGUA UTILIZANDO FORNO DE     MICROONDAS COM SISTEMA FECHADO .....</b>	<b>73</b>
<b>4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>75</b>
<b>4.1. AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>75</b>
<b>4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO .....</b>	<b>77</b>
<b>4.3. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS.....</b>	<b>78</b>
<b>4.4. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>78</b>
<b>4.4.1. Decomposição por combustão iniciada por microondas.....</b>	<b>78</b>
4.4.1.1. Escolha do material utilizado para envolver as amostras.....	79
4.4.1.2. Determinação do tempo de combustão.....	82
4.4.1.3. Pressões máximas atingidas durante o processo de combustão.....	83



4.4.1.4. Decomposição de coque, petróleo e resíduo de vácuo por combustão iniciada por microondas .....	86
4.4.1.5. pH das soluções absorvedoras antes e após a etapa de combustão.....	94
4.4.1.6. Avaliação da possibilidade de formação de clorato após a combustão.....	97
4.4.1.7. Determinação de cloreto em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo por cromatografia de íons após a decomposição por combustão iniciada por microondas .....	99
<b>4.4.2. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação microondas .....</b>	<b>103</b>
<b>4.5. DETERMINAÇÃO DO CARBONO RESIDUAL.....</b>	<b>104</b>
<b>4.6. DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO PELO MÉTODO OFICIAL INDICADO PELA NORMA ASTM D 6470-99.....</b>	<b>106</b>
<b>4.7. EXTRAÇÃO DE CLORETO COM ÁGUA UTILIZANDO FORNO DE MICROONDAS COM SISTEMA FECHADO .....</b>	<b>107</b>
<b>4.8. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA O PREPARO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>108</b>
<b>4.8.1. Avaliação estatística dos resultados .....</b>	<b>110</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>114</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>116</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

---

<b>Figura 1.</b>	Tubo de combustão (adaptado de Anderson <sup>8b</sup> ) .....	25
<b>Figura 2.</b>	Etapas envolvidas no procedimento de combustão com frasco de Schöniger (adaptado de Anderson <sup>8b</sup> ) .....	35
<b>Figura 3.</b>	Bomba de combustão (adaptado de Magalhães <sup>98</sup> ) .....	39
<b>Figura 4.</b>	Sistema de decomposição por combustão iniciada por microondas em sistema fechado desenvolvido por Barin (adaptado de Barin <sup>23</sup> ) .....	42
<b>Figura 5.</b>	Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por microondas (adaptado de Mesko <sup>105</sup> ) .....	43
<b>Figura 6.</b>	Principais etapas envolvidas na análise por cromatografia de íons .....	51
<b>Figura 7.</b>	Forno de microondas comercial e frascos de quartzo utilizados para a decomposição das amostras por via úmida e combustão .....	56
<b>Figura 8.</b>	Suporte de quartzo utilizado na decomposição por MIC .....	57
<b>Figura 9.</b>	Amostra de petróleo extrapesado envolvida em polietileno e posicionada na base do suporte de quartzo utilizado .....	57
<b>Figura 10.</b>	Sistema de agitação e aquecimento utilizados .....	63
<b>Figura 11.</b>	Preparo do invólucro de polietileno com a amostra de petróleo .....	64
<b>Figura 12.</b>	Comprimido de resíduo de vácuo .....	65
<b>Figura 13.</b>	(a) Ponteira de PTFE utilizada para a pressurização dos frascos e (b) etapa de pressurização dos frascos de quartzo com oxigênio .....	67

<b>Figura 14.</b> Decomposição de 300 mg de coque pelo sistema de combustão utilizado .....	69
<b>Figura 15.</b> Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição por MIC para coque com pressão inicial de 20 bar de oxigênio .....	84
<b>Figura 16.</b> Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição por MIC para 200 mg de coque e diferentes pressões iniciais de oxigênio.....	85
<b>Figura 17.</b> Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição por MIC para 300 mg das amostras estudadas com pressão inicial de 20 bar de oxigênio .....	86
<b>Figura 18.</b> Recuperações obtidas em água para coque .....	88
<b>Figura 19.</b> Recuperações obtidas em solução de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , em diferentes concentrações, para coque .....	88
<b>Figura 20.</b> Recuperações obtidas em solução de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , em diferentes concentrações, para coque .....	89
<b>Figura 21.</b> Recuperações obtidas em solução de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , em diferentes concentrações, para coque .....	89
<b>Figura 22.</b> Cromatograma obtido para solução de referência de 250 µg l <sup>-1</sup> de cloreto em (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25 mmol l <sup>-1</sup> .....	92
<b>Figura 23.</b> Recuperações obtidas em água para coque, petróleo e resíduo de vácuo.....	93
<b>Figura 24.</b> Cromatogramas obtidos para solução de referência de 250 µg l <sup>-1</sup> de cloreto em água em (a) pH 5 e (b) pH 9.....	95

- Figura 25.** Cromatograma obtido para solução de referência de 250  $\mu\text{g l}^{-1}$  de cloreto em pH 5 ..... 98
- Figura 26.** Cromatograma obtido para 300 mg de coque, após a decomposição por MIC..... 98
- Figura 27.** Cromatograma obtido para 300 mg de coque com adição de  $\text{KClO}_3$  após a decomposição por MIC..... 99
- Figura 28.** Cromatograma obtido para 300 mg de coque após a decomposição por MIC..... 101
- Figura 29.** Cromatograma obtido para 208 mg de petróleo após a decomposição por MIC..... 101
- Figura 30.** Cromatograma obtido para 278 mg de resíduo de vácuo após a decomposição por MIC..... 102
- Figura 31.** Comparação dos resultados obtidos para coque utilizando diferentes métodos de preparo de amostra, sendo MIC (a) após a etapa de homogeneização e (b) utilizando a amostra *in natura*..... 111
- Figura 32.** Comparação dos resultados obtidos para resíduo de vácuo utilizando diferentes métodos de preparo de amostra..... 112
- Figura 33.** Comparação dos resultados obtidos para petróleo extrapesado utilizando diferentes métodos de preparo de amostra..... 113

## LISTA DE TABELAS

---

---

<b>Tabela 1.</b> Variação nas propriedades de petróleos de acordo com o país de origem .....	5
<b>Tabela 2.</b> Principais frações do petróleo obtidas a partir da destilação atmosférica e destilação à vácuo (adaptado de Speight <sup>136a</sup> ).....	9
<b>Tabela 3.</b> Composição elementar do óleo cru, resíduo atmosférico e resíduo de vácuo (adaptado de Robbins <sup>127</sup> ) .....	11
<b>Tabela 4.</b> Classificação dos procedimentos de decomposição de amostras (adaptado de Knapp <sup>86</sup> ) .....	17
<b>Tabela 5.</b> Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do polietileno e de papel filtro.....	61
<b>Tabela 6.</b> Principais propriedades do petróleo extrapesado utilizado .....	62
<b>Tabela 7.</b> Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por microondas .....	68
<b>Tabela 8.</b> Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de petróleo e resíduo de vácuo.....	72
<b>Tabela 9.</b> Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque por decomposição por via úmida em sistema fechado.....	72
<b>Tabela 10.</b> Programa de aquecimento utilizado para a extração de cloreto presente nas amostras.....	74
<b>Tabela 11.</b> Teor de água do petróleo em relação ao tempo de agitação .....	75
<b>Tabela 12.</b> Avaliação da homogeneidade do petróleo em relação à concentração de Ni, V, S e Cl (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ ) .....	76

<b>Tabela 13.</b> Determinação de cloreto, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , nos materiais avaliados para a decomposição por MIC.....	81
<b>Tabela 14.</b> Parâmetros identificados durante a etapa de decomposição por MIC.....	83
<b>Tabela 15.</b> Concentração de cloreto nas soluções absorvedoras estudadas .....	91
<b>Tabela 16.</b> Resultados obtidos para a decomposição dos CRMs por MIC e determinação de cloreto por IC .....	94
<b>Tabela 17.</b> Determinação do pH em cada solução absorvedora antes e após a combustão.....	96
<b>Tabela 18.</b> Condições operacionais otimizadas para a decomposição por MIC e determinação de cloreto por IC .....	100
<b>Tabela 19.</b> Concentração de cloreto presente nas amostras submetidas à decomposição por combustão iniciada por microondas.....	102
<b>Tabela 20.</b> Concentração de cloreto nas amostras após a decomposição por via úmida em sistema fechado .....	104
<b>Tabela 21.</b> Teor de carbono residual nas amostras após a decomposição por via úmida em sistema fechado e decomposição por MIC .....	105
<b>Tabela 22.</b> Concentração de cloreto determinada utilizando diferentes métodos de preparo de amostra .....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

API, do inglês, *American Petroleum Institute*

ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*

BSW, do inglês *Basic Sediment and Water*

CPA, do inglês, *cool plasma asher*

CRM, material de referência certificado, do inglês, *certified reference material*

CV AAS, espectrometria de absorção atômica com vapor frio, do inglês, *cool vapor atomic absorption spectrometry*

d.i., diâmetro interno

EPDM, do inglês, *ethylenepropylene-diene monomer*

F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*

GC, cromatografia a gás, do inglês, *gas chromatography*

GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, *grafite furnace atomic absorption spectrometry*

GLP, gás liquefeito de petróleo

HPA, do inglês, *high pressure asher*

IC, cromatografia de íons, do inglês, *ion chromatography*

ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*

LTA, do inglês, *low temperature asher*

MIC, combustão induzida por microondas, do inglês, *microwave-induced combustion*

MIP-AES, espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas, do inglês, *microwave induced plasma atomic emission spectrometry*

NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês, *neutron activation analysis*

NBR, do inglês, *nitrile butadiene rubber*

p.a., para análise

PTFE, politetrafluoretileno

RV, resíduo de vácuo

TPAP, Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos - CENPES/Petrobrás

## RESUMO

---

Neste trabalho é proposto um método para a determinação de cloreto por cromatografia de íons (IC) em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após a decomposição das amostras em sistema fechado por combustão iniciada por microondas (MIC). Para a decomposição por MIC, as amostras de petróleo extrapesado e resíduo de vácuo foram envolvidas em um filme de polietileno, enquanto que as amostras de coque foram prensadas na forma de comprimidos. Foi estudada a solução absorvedora mais adequada ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) e avaliada a necessidade de uma etapa de refluxo após a combustão para garantir a recuperação do analito. Apesar das boas recuperações obtidas para todas as soluções absorvedoras, água foi escolhida como solução absorvedora por apresentar resultados concordantes para o material de referência certificado (CRM) de coque (*coking coal*, BCR 181), além de facilitar a determinação de cloreto por IC e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) por eliminar problemas relacionados à utilização de elevados teores ácidos ou alcalinos presentes na solução final. Para as demais amostras, na indisponibilidade de CRMs, o método foi validado por meio de ensaios de recuperação. As recuperações, utilizando IC, foram  $99,4 \pm 2,2\%$  para petróleo extrapesado,  $100,2 \pm 1,9\%$  para coque e  $98,9 \pm 2,2\%$  para resíduo de vácuo, sendo que os limites de quantificação por IC e ICP OES, foram  $5$  e  $15 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Também foram estudados outros métodos de preparo das amostras: extração com água e aquecimento por radiação microondas e decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação microondas. Entretanto, estes métodos não apresentaram resultados satisfatórios. Adicionalmente, para a amostra de petróleo extrapesado, foi feita a comparação do método proposto com o método oficial recomendado pela norma ASTM D 6470-99 para a determinação de cloreto em petróleo. O teor de carbono residual utilizando MIC foi inferior a 1%, enquanto que empregando digestão por via úmida, foram superiores a 10%. Portanto, utilizando o método proposto, é possível determinar cloreto em baixas concentrações em diferentes amostras de forma rápida e segura. Adicionalmente, o método permite a decomposição de até oito amostras simultaneamente, utilizando elevada massa de amostra (500 mg).



## ABSTRACT

---

---

A method for chloride determination in heavy crude oil, petroleum coke and vacuum residue after microwave-induced combustion (MIC) in closed vessels is described. Samples (with exception of petroleum coke) were wrapped in polyethylene and placed on a quartz holder that was positioned inside to quartz vessels used in commercial system for sample digestion by microwave. Combustion takes place in the presence of oxygen under pressure (20 bar) using ammonium nitrate (50  $\mu\text{l}$  of 6 mol  $\text{l}^{-1}$ ) as aid for ignition. The influence of absorbing solution (water, sodium carbonate, ammonium carbonate and hydrogen peroxide) on the recoveries for Cl and the necessity of an additional reflux step were evaluated. Water was selected as absorbing solution with 5 min reflux in view of the good agreement for certified reference material (coking coal) and to the suitability for further chloride determination using IC and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The recoveries for Cl were  $99.4 \pm 2.2\%$  for heavy crude oil,  $100.2 \pm 1.9\%$  for petroleum coke and  $98.9 \pm 2.2\%$  for vacuum residue. Limits of detection (LOD) were 5 and 15  $\mu\text{g g}^{-1}$  using IC and ICP OES, respectively. Additionally, wet digestion by microwave in closed vessels and water extraction in microwave also using closed vessels were evaluated for comparison of results. The residual carbon content was below 1% for the proposed procedure by MIC and higher than 10% for wet digestion in closed vessels. Another advantage is the possibility of using water or diluted alkaline solutions that is preferable for chloride and other halogen determination and its use can reduce the problems caused by loss of sensibility in IC due to matrix effects caused by strong acid or alkali solutions. With the proposed procedure it is possible to digest up to eight samples simultaneously using a sample mass up to 500 mg.

Embora o petróleo seja, predominantemente, constituído de hidrocarbonetos, ele pode conter uma grande variedade de impurezas. Em especial, a presença de cloreto pode causar diversos problemas tanto em termos de processamento de petróleos, bem como quanto à qualidade de alguns de seus derivados como coque e resíduo de vácuo. Mesmo quando a concentração de cloreto é pequena, a influência deste não deve ser desconsiderada. A decomposição térmica de sais de cloreto depositados nas tubulações das refinarias, levando à formação de ácido clorídrico, pode causar corrosão nos equipamentos de destilação.<sup>139b</sup> Uma eventual obstrução dos tubos dos fornos, além de reduzir a capacidade de aquecimento, favorece a formação de pontos quentes, ou seja, acarretando superaquecimento em pontos localizados, podendo causar ruptura de tubos, explosões e contaminação de produtos.<sup>64b</sup> A presença de cloreto em petróleo e derivados contribui para os processos de corrosão existentes nas refinarias. Portanto, existe a necessidade de um rígido controle da presença de cloreto no petróleo, nos seus derivados e resíduos e o conseqüente desenvolvimento de metodologias analíticas adequadas para sua determinação nestas matrizes.

Entretanto, apesar de existirem duas normas oficiais que descrevem a determinação de cloreto, expresso como NaCl, para petróleo<sup>12,21</sup> não existem normas similares para a determinação de cloreto em coque e resíduo de vácuo. Adicionalmente, mesmo as normas para petróleo apresentam dificuldades quando aplicadas para petróleos extrapesados ( $^{\circ}\text{API} < 15$ ) sendo, preferencialmente, aplicadas para petróleos leves, uma vez que petróleos extrapesados possuem maior tendência em formar emulsões estáveis com água. Tendo conhecimento deste fato e admitindo-se que a maior parte do cloreto presente no petróleo se encontra na água emulsionada sob a forma de sais inorgânicos, pode não haver uma extração eficiente do cloreto utilizando este procedimento de extração. Além disso, o procedimento recomendado atualmente pela norma ASTM D 6470 requer a utilização de grandes quantidades de solventes tóxicos, elevada massa de amostra, além de ser extremamente moroso.

Com a necessidade de determinar cloreto em baixas concentrações e em

---

<sup>139</sup> Speight, J. G., New Jersey, 2002; a 29-67, b 51-67, c 85, d 359-370.

<sup>64</sup> Gary, J. H., Handwerk, G. E., Marcel Dekker Inc., 4ª edição, New York, 2001; a 5-66, b 37-66, c 67-93.

<sup>12</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 3230-99, 2004.

<sup>21</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 6470-99, 2004.

amostras com matrizes complexas, torna-se necessário empregar uma técnica adequada tanto para o preparo das amostras e que seja compatível com a etapa de determinação. Com este propósito, a técnica de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC) que foi recentemente desenvolvida, é bastante adequada para a decomposição de amostras de maneira rápida e aplicável a amostras com alto teor de matéria orgânica. Adicionalmente, com este sistema os riscos de perdas por volatilização são minimizados.<sup>59</sup> A utilização desta técnica permite que seja utilizada água ou soluções alcalinas diluídas para a absorção dos gases gerados durante a combustão da amostra. Este fato torna-se uma vantagem, em comparação com outras técnicas de decomposição, visto que soluções com teor de ácido elevado podem apresentar interferências na determinação de cloreto por técnicas como espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)<sup>38</sup>, ICP OES<sup>57</sup>, e IC<sup>83,134</sup>. Além disso, soluções alcalinas frequentemente empregadas, como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, podem causar interferências nas determinações por ICP-MS e ICP OES, como aumento ou supressão no sinal causado, respectivamente, pelo carbono e sódio presentes nestas soluções. A utilização de uma técnica de decomposição utilizando água como solução absorvedora contorna estes problemas, sendo que a solução pode ser utilizada para a determinação de cloreto empregando qualquer das técnicas analíticas mencionadas anteriormente.

Desta forma, neste trabalho foi avaliada a aplicabilidade da técnica de MIC para a decomposição de amostras de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado para posterior determinação de cloreto por IC, sendo que esta técnica de detecção apresenta melhor limite de detecção para cloreto quando comparada às outras técnicas.

---

<sup>59</sup> Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

<sup>38</sup> Bu, Xiaodong, Wang, T., Hall, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.

<sup>57</sup> Fernández, A., Murillo, M., Carrión, N., *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 217-221.

<sup>83</sup> Kaiser, E., Rohrer, J. S., Jensen, D., *J. Chromatogr. A* 920 (2001) 127-133.

<sup>134</sup> Schmidt, N., Biesaga, M., Seubert, A., *Microchim. Acta* 146 (2004) 119-128.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

---

*Esta revisão bibliográfica está dividida em duas partes. Na primeira delas, serão abordados alguns aspectos gerais sobre petróleo, o processo de refino e os problemas ocasionados pela presença de cloreto em sua constituição, bem como em seus produtos.*

*Na segunda parte serão descritos os principais procedimentos empregados para o preparo de amostras e, principalmente, os métodos envolvendo combustão para posterior determinação de halogênios utilizando diferentes técnicas analíticas. Também será feita uma descrição das metodologias oficiais para a determinação de cloreto em petróleo e derivados.*

*É importante destacar que embora a determinação de cloreto em petróleo seja feita rotineiramente para o controle de qualidade nas refinarias, não foram encontrados trabalhos recentes que descrevam a determinação deste elemento em petróleo, especialmente em petróleos pesados. Também, não foram encontrados trabalhos na literatura que descrevam a determinação de cloreto em resíduo de vácuo. Para a determinação de cloreto em coque foi encontrado um trabalho na literatura,<sup>37</sup> conforme será descrito posteriormente.*

---

<sup>37</sup> Bridge, S. W., *Analyst* 40 (1915) 143-146.

## 2.1. PETRÓLEO

### 2.1.1. Classificação

De acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM) o petróleo pode ser definido como uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e outros compostos.<sup>13</sup> O petróleo pode ser classificado de várias maneiras, no entanto, a mais importante está relacionada pela classificação segundo o American Petroleum Institute (API). O °API é a medida da densidade do petróleo e pode ser definido pela seguinte equação:

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

onde  $d_{15,6/15,6}$  é a razão da densidade do óleo a 15,6 °C dividido densidade da água na mesma temperatura. Quando o °API é expresso por um valor baixo, o óleo (ou produto deste) possui densidade elevada (óleo pesado) e, quando este valor é alto, o petróleo possui uma menor densidade (óleo leve).<sup>101</sup> Nesta classificação, pode-se considerar como petróleo pesado, o óleo que possui °API inferior a 20, geralmente na faixa de 10 a 15.<sup>138c</sup>

Óleos pesados possuem alta viscosidade, sendo que sua consistência à temperatura ambiente é semelhante a um sólido. Geralmente, esse tipo de óleo contém uma maior quantidade de asfaltenos, resinas, compostos de enxofre, nitrogênio e metais, principalmente Ni e V. A fração de asfaltenos (compostos altamente polares) confere a maior parte das propriedades indesejáveis nesse tipo de óleo, como viscosidade e propensão para formar emulsão. Estes óleos também são conhecidos como óleos não-convencionais, visto que não são produzidos, transportados e refinados pelos métodos convencionais. Existem reservas de petróleos pesados distribuídas em várias partes do mundo. Essas reservas são estimadas como sendo em um número sete vezes maior que as reservas de petróleos leves. Tendo em vista que as reservas mundiais de petróleo leve estão em

<sup>13</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 4175-96, 1996.

<sup>101</sup> Matar, S., Gulf Publishing Company, 2<sup>nd</sup> ed., Houston, 2000; a 49-111.

<sup>138</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2001; a 1-24, b 25-59, c 61-83.

decréscimo, o interesse por óleos pesados tem aumentado nos últimos anos.<sup>95</sup>

De uma forma geral, o petróleo pode apresentar variações na cor, odor e propriedades físicas que, geralmente, estão diretamente relacionadas com a sua origem. Porém, óleos provenientes de um mesmo local e extraídos da mesma forma, podem apresentar variações na composição.<sup>138a</sup> Alguns exemplos de variações de algumas propriedades de petróleos provenientes de diferentes locais estão mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Variação nas propriedades de petróleos de acordo com o país de origem.

Origem	Densidade, g cm <sup>-3</sup>	°API
USA (Pensilvânia)	0,800	45,4
Irã	0,836	37,8
Arábia Saudita	0,840	37,0
Iraque	0,844	36,2
Kuwait	0,860	33,0
USA (Texas)	0,864	32,3
Venezuela	0,950	17,4

### 2.1.2. Composição

O petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Os hidrocarbonetos parafínicos são compostos saturados, com cadeia linear ou ramificada, sem anéis em sua estrutura. Geralmente, a proporção de hidrocarbonetos parafínicos diminui com o aumento do peso molecular ou ponto de ebulição. Na gasolina, por exemplo, o teor de hidrocarbonetos parafínicos é de 80%, enquanto que em óleos lubrificantes esse teor é de 30%.<sup>138b</sup>

A classe de hidrocarbonetos naftênicos é constituída por cicloalcanos e possui esta denominação por sua presença no petróleo ocorrer a partir da nafta. Geralmente, o teor desses compostos pode variar entre 20 e 40% (m/m). Os compostos naftênicos contendo de uma a três ramificações são os principais constituintes das frações leves de óleos. Por outro lado, os hidrocarbonetos

<sup>95</sup> León, V., Kumar, M., *Biotechnol. Bioproc. E.* 10 (2005) 471-481.

<sup>138</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2001; a 1-24, b 25-59, c 61-83.

monocíclicos, juntamente com os dicíclicos, são constituintes presentes em maior quantidade nas frações intermediárias, como o querosene e o gasóleo. Já os hidrocarbonetos aromáticos presentes no petróleo podem variar de forma significativa, sendo que atingem quantidades mais elevadas em frações mais pesadas do petróleo. A ocorrência de compostos nafteno-aromáticos (compostos que apresentam núcleos aromáticos e naftênicos) no petróleo é bastante variável, porém estes tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.<sup>138b</sup>

Em vista da constituição do petróleo ser, basicamente, carbono e hidrogênio, a proporção entre esses dois elementos é praticamente constante para diferentes tipos de petróleo, sendo que as quantidades podem variar de 83 a 87% e 11 a 14%, respectivamente. Juntamente com os hidrocarbonetos, o petróleo também é constituído por outras substâncias conhecidas como não-hidrocarbonetos. Essa classe de compostos é constituída por compostos de nitrogênio, oxigênio, enxofre, sais inorgânicos e compostos organometálicos. Estes constituintes tendem a se concentrar em frações mais pesadas e resíduos não-voláteis. A presença destes compostos pode comprometer a qualidade do produto final obtido do 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 finais com maior qualidade.<sup>138b</sup>

Os compostos de oxigênio, geralmente, são encontrados na forma de cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e outros compostos derivados de grupos carbonila, como dibenzofuranos e fenóis, sendo que a concentração de oxigênio no petróleo é de, aproximadamente, 2% (m/m). Geralmente, a concentração de nitrogênio no petróleo é na faixa de 0,1 a 0,9% (m/m), embora trabalhos recentes indiquem que alguns tipos de petróleo podem possuir até 2%. Os compostos de enxofre estão presentes no petróleo, normalmente na forma de sulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos. A concentração de enxofre pode variar de 0,04% a 5% (m/m), sendo que, geralmente, a concentração deste elemento aumenta com a densidade do petróleo. Os compostos de enxofre podem ser responsáveis pela corrosividade dos produtos do petróleo, envenenamento de catalisadores, além de possuírem certa toxicidade e serem poluentes atmosféricos.<sup>138b</sup>

Outras substâncias bastante importantes presentes no petróleo são os sedimentos, a água e os sais, pois estes podem causar problemas nas refinarias,

---

<sup>138</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2001; a 1-24, b 25-59, c 61-83.

como corrosão de equipamentos, bloqueio de 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 e oleodutos usados para o transporte do óleo.<sup>139a</sup> Juntamente com o sal, estes constituintes podem aumentar a 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 de Karl Fischer<sup>14</sup> e o teor de sedimentos pode ser determinado pelo método de extração (ASTM D 473) ou por filtração (ASTM D 4807).<sup>139a</sup>

Adicionalmente, o petróleo pode possuir elevadas concentrações de certos metais, como Fe, Ni, V e Cu, que podem causar envenenamento de catalisadores utilizados no processo de remoção de enxofre e nitrogênio. Dessa forma, a determinação da concentração de metais é de grande interesse para a indústria do petróleo. A presença destes constituintes, principalmente vanádio, no combustível utilizado em turbinas à gás, pode levar a formação de depósitos de cinzas nos rotores da turbina, e conseqüentemente, danificar os equipamentos. Além disso, estes elementos, principalmente V e Na, reagem com o revestimento de fornos (tijolos refratários) utilizados no refino, diminuindo o ponto de fusão destes materiais, causando sua deterioração.<sup>138b</sup> Assim, muitos trabalhos que relatam a determinação de metais em petróleo utilizando diversas técnicas analíticas podem ser encontrados na literatura.<sup>6,7,52,115</sup>

### 2.1.3. Processo de refino

Atualmente, uma das maiores preocupações das refinarias é o processamento de petróleos pesados, visto que estes geram grandes quantidades de resíduos que não são facilmente comercializados, diminuindo o valor do

<sup>139</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2002; a 29-67, b 51-67, c 85, d 359-370.

<sup>14</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 4377-00, 2000.

<sup>138</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2001; a 1-24, b 25-59, c 61-83.

<sup>6</sup> Amoli, H. Salar, Porgam, A., Sadr, Z. B., Mohanazadeh, F., *J. Chromatogr. A* 1118 (2006) 82-84.

<sup>7</sup> Amorin, F. A. C., Welz, B., Costa, A. C. S., Lepri, F. G., Vale, M. G. R., Ferreira, S. L. C., *Talanta* 72 (2007) 349-359.

<sup>52</sup> Duyck, C., Miekeley, N., Silveira, C. P., Szatmari, P., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1979-1990.

<sup>115</sup> Munoz, R. A. A. *et al.*, *Energy Fuels* 21 (2007) 295-302.



petróleo.<sup>64a</sup> Mesmo no caso de petróleos leves, estes raramente são utilizados na sua forma original e, para produzir derivados, precisam ser processados. O processo de refino é constituído, geralmente, por três etapas: separação, conversão e acabamento.<sup>139c</sup> Cabe destacar que o processo de refino do petróleo é muito complexo e pode ser modificado dependendo de cada refinaria e do tipo de óleo.<sup>64a</sup>

Inicialmente, o petróleo é previamente aquecido em um forno e enviado à uma unidade dessalgadora, onde é feita a remoção de sal e água. Esta etapa é feita quando a concentração de NaCl no petróleo é igual ou maior que 30 mg l<sup>-1</sup>. Entretanto, muitas refinarias empregam este procedimento para qualquer tipo de óleo. Se esta etapa do processo não for eficiente para a remoção de grande parte do sal, ele pode ser acumulado nos vários produtos gerados pelo processo de refino.<sup>64a</sup> Após a etapa de dessalgação, o petróleo é levado a uma torre de pré-fracionamento para a separação de gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP) e nafta. A separação é feita baseando-se em algumas propriedades físicas de seus constituintes, como ponto de ebulição e ponto de fusão. Após a separação, o óleo passa pelo processo de destilação atmosférica, onde vários produtos são obtidos de acordo com seus pontos de ebulição, como nafta leve, média e pesada, querosene, diesel leve e pesado. O resíduo deste processo (resíduo atmosférico) pode ser utilizado como óleo combustível ou transferido para a unidade de destilação à vácuo.<sup>101a</sup>

No processo de destilação a vácuo são aplicadas pressões reduzidas e temperaturas na faixa de 400 a 440 °C (podendo alcançar maiores temperaturas) para permitir a separação de frações do petróleo com ponto de ebulição mais elevado. Nesta etapa são obtidos gasóleo leve e pesado e resíduo de vácuo, que pode ser utilizado para produzir asfalto.<sup>101a</sup> A faixa de ebulição das principais frações obtidas dos processos de destilação do petróleo está mostrada na Tabela 2.

<sup>64</sup> Gary, J. H., Handwerk, G. E., Marcel Dekker Inc., 4ª edição, New York, 2001; a 5-66, b 37-66, c 67-93.

<sup>139</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2002; a 29-67, b 51-67, c 85, d 359-370.

<sup>101</sup> Matar, S., Gulf Publishing Company, 2<sup>nd</sup> ed., Houston, 2000; a 49-111.

**Tabela 2.** Principais frações do petróleo obtidas a partir da destilação atmosférica e destilação à vácuo (adaptado de Speight<sup>139a</sup>).

Fração	Faixa de destilação, °C
Gás combustível	< -44
Gás liquefeito de petróleo	-44 a 0
Nafta leve	30 a 90
Nafta pesada	90 a 170
Gasolina	140 a 220
Querosene	170 a 270
Óleo diesel	170 a 370
Gasóleo leve atmosférico	270 a 320
Gasóleo pesado atmosférico	320 a 390
Gasóleo leve de vácuo	390 a 420
Gasóleo pesado de vácuo	420 a 550
Resíduo de vácuo	> 550

Após os processos de destilação, podem ser utilizados processos de conversão por aquecimento térmico ou por ação de catalisadores (craqueamento térmico e craqueamento catalítico). No craqueamento catalítico ocorre modificação do número de átomos de carbono por molécula, alteração da razão hidrogênio-carbono ou modificação da estrutura molecular do material.<sup>139a</sup> Este processo é extremamente importante porque permite obter frações leves, como nafta e GLP a partir de frações pesadas, como gasóleo pesado ou resíduo atmosférico. O principal produto obtido deste processo é a gasolina.<sup>101a</sup>

Um dos processos utilizados no craqueamento térmico é o coqueamento, onde são obtidos produtos como gases, nafta e coque. Assim como o craqueamento catalítico, neste processo ocorre o craqueamento de frações pesadas em outras mais leves, com menores rendimentos. Geralmente, é utilizado o resíduo de vácuo como carga desta unidade. Após o craqueamento térmico, o coque se forma nos tambores, enquanto os produtos mais leves seguem para uma torre de fracionamento.<sup>101a</sup> Ao final de qualquer processo, há a necessidade da utilização de processos de acabamento, que se baseiam na purificação dos produtos obtidos atuando, essencialmente, na remoção de impurezas.<sup>139a</sup>

<sup>139</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2002; a 29-67, b 51-67, c 85, d 359-370.

<sup>101</sup> Matar, S., Gulf Publishing Company, 2<sup>nd</sup> ed., Houston, 2000; a 49-111.

#### 2.1.4. Coque

O coque é um resíduo sólido carbonáceo obtido a partir do craqueamento térmico do petróleo. Sua composição pode variar de acordo com o tipo de petróleo, porém, geralmente é caracterizado pelo elevado teor de carbono (aproximadamente 95%) e baixo teor de cinzas.<sup>139d</sup>

Existem vários tipos de coque de petróleo que são produzidos durante o processo de refino e estes são chamados de coque verde de petróleo. Este produto possui elevado teor de frações leves devido a uma reação paralela à carbonização e desalquilação das cadeias laterais dos asfaltenos, caracterizadas pela presença de matéria volátil. Este produto é muito utilizado na indústria como combustível, na construção de ânodos para células eletrolíticas, como fonte de carbono para a produção de fósforo elementar, carbetos de cálcio e carbetos de silício, na produção de grafite, entre outras aplicações.<sup>64c</sup> Para a produção de alumínio, o coque alcança seu mais alto valor, pois além de possuir grau ânodo, deve ser calcinado à temperaturas na faixa de 980 e 1315 °C para ocorrer a redução, à níveis muito baixos, do teor de matéria volátil. Este coque produzido é chamado de coque calcinado.

A presença de cloreto prejudica a qualidade do coque por possibilitar a precipitação de sais nos tubos dos fornos e afetar as condições de processamento deste produto.

#### 2.1.5. Resíduo de vácuo (RV)

O resíduo de vácuo é um subproduto obtido do processo de destilação. Geralmente, contém elevado teor de contaminantes, como metais, enxofre, asfaltenos e compostos com alto peso molecular.<sup>85</sup> A concentração de metais neste tipo de resíduo é variável porque depende da origem do petróleo, mas para elementos como Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Na, Si e Zn a concentração, geralmente, é na

<sup>139</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2002; a 29-67, b 51-67, c 85, d 359-370.

<sup>64</sup> Gary, J. H., Handwerk, G. E., Marcel Dekker Inc., 4ª edição, New York, 2001; a 5-66, b 37-66, c 67-93.

<sup>85</sup> Khan, Z. H., Al-Assi, S. H., Madouh, H. A., Al-Muhareb, E., *Fuel Sci. Techn. Int.*, 12 (1994) 1413-1424.

faixa de 1 a 10 mg kg<sup>-1</sup>, com exceção de Ni e V, onde a concentração pode chegar a 1000 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>33</sup> Dentre as principais alternativas para o destino final deste produto pode-se citar seu emprego como carga em unidades de conversão ou como asfalto.<sup>139b</sup> Para uma melhor visualização das diferenças existentes, principalmente entre o óleo cru e o resíduo de vácuo, na Tabela 3 está mostrada a faixa da composição elementar para o petróleo, resíduo atmosférico e resíduo de vácuo.

**Tabela 3.** Composição elementar do óleo cru, resíduo atmosférico e resíduo de vácuo (adaptado de Robbins<sup>130</sup>).

	Óleo cru	Resíduo atmosférico	Resíduo de vácuo
Carbono (%)	83 a 87	86 a 88	83 a 86
Hidrogênio (%)	10 a 14	10 a 13	9 a 13
Enxofre (%)	0,04 a 6	0,05 a 7	0,1 a 12
Nitrogênio (%)	0,02 a 1	0,05 a 1,2	0,1 a 1,5
Oxigênio (%)	0,05 a 1,5	0,2 a 2,5	0,5 a 3

### 2.1.6. Problemas relacionados à presença de sais em refinarias

A corrosão sempre foi um dos maiores problemas encontrados nas refinarias. Embora o petróleo seja, predominantemente, constituído de hidrocarbonetos, ele pode conter uma variedade de compostos potencialmente corrosivos, como sais de cloreto, por exemplo. Mesmo quando a concentração de sais é pequena, a influência destes não deve ser desconsiderada.

A decomposição térmica de sais de cloreto depositados, ocasionando a formação de ácido clorídrico, pode causar corrosão nos equipamentos de destilação.<sup>138b</sup> Desta forma, o conhecimento da quantidade de sal presente no petróleo é extremamente importante para verificar se é necessário e em que extensão, aplicar um processo de remoção de sal.<sup>139a</sup>

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,

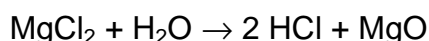
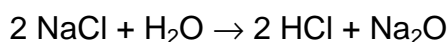
<sup>33</sup> Berna, A. C. S., Moran, V. C., Guzmán, E. T. R., Yacamán, M. J., *Petr. Sci. Technol.* 24 (2006) 1055-1066.

<sup>139</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2002; a 29-67, b 51-67, c 85, d 359-370.

<sup>130</sup> Robbins, W. K., John Wiley & Sons, New Jersey, 2006, 1-11.

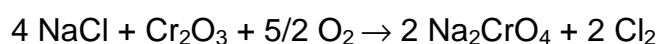
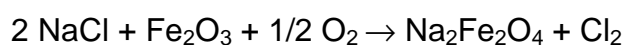
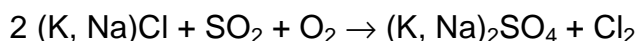
<sup>138</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2001; a 1-24, b 25-59, c 61-83.

entretanto, pequenas quantidades podem permanecer no óleo. A presença de sal no petróleo pode influenciar na etapa de refino de várias formas. Mesmo em pequenas concentrações, pode ocorrer o acúmulo em unidades de destilação, aquecedores e trocadores, havendo a necessidade de efetuar uma etapa de limpeza. Adicionalmente, durante a vaporização do petróleo, alguns sais metálicos podem ser hidrolisados a ácido clorídrico, conforme mostram as reações abaixo.<sup>139a</sup>



Devido à alta corrosividade do ácido clorídrico, na maioria dos casos, há a necessidade de que seja feita a injeção de compostos básicos, como 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 amônia é utilizada, esta pode reagir com HCl, produzindo depósitos sólidos de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Este sólido, por sua vez, pode tornar-se instável, liberando novamente HCl, responsável pela corrosão. Portanto, para minimizar esse problema, é necessário que seja feita uma lavagem com água para prevenir a formação de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .<sup>80</sup>

Adicionalmente, durante a queima de algum combustível, pode ocorrer formação de  $\text{Cl}_2$  pela presença original dos sais no petróleo. Além disso, durante a etapa de arrefecimento, o  $\text{Cl}_2$  pode ser convertido a HCl pela reação com hidrogênio ou vapor de água. Após a reação, o HCl condensa com a água nas áreas mais frias do material quando a temperatura chega a, aproximadamente, 110 °C. Como conseqüência, os materiais podem apresentar corrosão em taxas elevadas pela presença de cloreto, principalmente por haver formação dos respectivos sais que possuem ponto de fusão mais baixo do que óxidos dos mesmos metais.<sup>42</sup> Alguns autores verificaram que a corrosão causada pela presença de cloreto é maior quando este elemento encontra-se depositado na forma de cinzas nas tubulações. Além disso, pode haver formação de cloro pela reação entre sais de cloreto presentes nas cinzas com o  $\text{SO}_2$ , conforme mostrado abaixo.<sup>147</sup>



<sup>139</sup> Speight, J. G., John Wiley & Sons, New Jersey, 2002; a 29-67, b 51-67, c 85, d 359-370.

<sup>80</sup> Jayaraman, A., Saxena, R. C., *Prevent. Contr.* 42 (1995) 123-131.

<sup>42</sup> Chang, Y. N., Wei, F. I., *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 3693-3698.

<sup>147</sup> Uusitalo, M. A., Vuoristo, P. M. J., Mäntylä, T. A., *Corros. Sci.* 46 (2004) 1311-1331.

Tratando-se do processo de refino, também pode ocorrer a formação de depósitos de sais nos tubos permutadores de calor das baterias de pré-aquecimento do petróleo, ou nos tubos dos fornos. Estes depósitos prejudicam o aquecimento do petróleo, causando perda de eficiência. Normalmente, é necessário que a temperatura do petróleo na entrada nas torres de destilação mantenha-se constante. Caso ocorra perda de eficiência da bateria de pré-aquecimento e dos fornos, essa perda deve ser compensada com um maior consumo de óleo ou gás combustível nos fornos, causando aumento no custo da produção. Uma eventual obstrução dos tubos dos fornos, além de reduzir a capacidade de aquecimento, favorece a formação de pontos quentes, ou seja, superaquecimento em pontos localizados, podendo levar à ruptura destes tubos, causando explosões e contaminação de produtos.<sup>64b</sup>

Se a concentração de sal no petróleo, expresso como NaCl, é de, aproximadamente, 30 mg l<sup>-1</sup>, é necessário aplicar um processo para minimizar problemas de corrosão. Adicionalmente, devido a maior tendência de produção de óleos pesados, torna-se importante a eficiência do processo de remoção. Até recentemente, o limite máximo de NaCl era de, aproximadamente, 30 mg l<sup>-1</sup>. Entretanto, atualmente, quase todos os óleos passam por processos de remoção de sal.<sup>64b</sup>

A remoção de sal é feita através da adição de água (3 a 10%, v/v, dependendo do °API do óleo) e aquecimento de 90 à 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 para quebrar a emulsão formada ou, então, pela passagem da emulsão por um campo elétrico para promover a coalescência das gotas de água.<sup>64b</sup>

Baseando-se nos pressupostos acima, torna-se evidente a necessidade de um rígido controle de qualidade da presença de cloreto no petróleo e seus derivados e o conseqüente desenvolvimento de metodologias analíticas adequadas para sua determinação nestas matrizes.

---

<sup>64</sup> Gary, J. H., Handwerk, G. E., Marcel Dekker Inc., 4ª edição, New York, 2001; a 5-66, b 37-66, c 67-93.

## 2.2. PREPARO DE AMOSTRAS

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando sua preparação para as etapas posteriores. É importante observar que, entre as operações analíticas, a etapa de preparo de amostra é a mais crítica. Em geral, é nesta etapa onde ocorre a maior parte dos erros, como perdas de analito por volatilização, contaminação por diversas fontes, adsorção e dessorção do analito, decomposição ou dissolução incompleta, entre outros.<sup>24</sup>

Idealmente, um procedimento de decomposição deve ser simples, rápido, utilizar pequenos volumes de ácidos e produzir resultados precisos e exatos. Assim, o método mais adequado para decompor uma amostra para análise depende da natureza da amostra, do analito, bem como sua concentração, do método de análise e, finalmente, da precisão e exatidão desejadas.

Com a evolução das técnicas analíticas, que permitiu a determinação de vários elementos em baixas concentrações, tornou-se extremamente importante a escolha da técnica de decomposição mais adequada, além da necessidade de maiores cuidados em relação à contaminação para, assim, não comprometer a análise. Os erros existentes na análise devido à contaminação podem ser causados por impurezas presentes no ar, em reagentes e em materiais. A contaminação pelo ar é um dos principais fatores responsáveis por altos valores de branco. Em alguns casos, a proteção contra a contaminação poderá ser bastante efetiva utilizando sistemas fechados para o preparo das amostras e das soluções. Outra alternativa para controlar a contaminação causada pelo ar, é o uso de capela de fluxo laminar.<sup>92</sup>

Os brancos devidos aos reagentes podem ser diminuídos, consideravelmente, utilizando-se quantidades mínimas de reagentes de alta pureza, os quais podem ser purificados no laboratório. A água, por exemplo, pode ser purificada com resinas de troca-iônica em sistema fechado. Os ácidos inorgânicos comerciais de alta pureza podem apresentar concentrações relativamente elevadas de alguns contaminantes, inviabilizando a determinação em baixas concentrações. Uma alternativa bastante eficiente é a purificação por destilação abaixo do ponto de ebulição do ácido.<sup>92</sup>

<sup>24</sup> Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.

<sup>92</sup> Krug, F. J., Junior, D. S., in: Krug, F. J. (Ed.), *Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 5-49.*

Em relação aos materiais utilizados, o quartzo pode ser considerado um dos materiais mais puros encontrados. Os materiais poliméricos sintéticos de alta pureza, como o polietileno de alta e baixa densidade, podem ser usados para a determinação de elementos-traço.<sup>92</sup>

Para análise de amostras de petróleo, podem ser empregadas separações químicas e físicas do analito sem, necessariamente, utilizar uma técnica de decomposição. A extração com água pode ser utilizada para separar espécies inorgânicas, como haletos, ou sais de sódio e magnésio do óleo. Este procedimento pode ser usado para verificar a concentração de uma espécie na forma inorgânica. Ácidos ou bases diluídas também podem ser utilizadas para a extração de alguns elementos, como enxofre e nitrogênio. Outro tipo de extração comumente utilizada é com o emprego de solventes orgânicos para a separação de hidrocarbonetos.<sup>109c</sup> Alguns trabalhos que aplicam procedimentos de extração em amostras de petróleo e derivados podem ser encontrados na literatura.<sup>6,41,68,103</sup> Neste último trabalho, o autor emprega uma extração com acetona e água para a extração do cloreto presente e posterior determinação por titulação através do método de Mohr. O teor de NaCl encontrado nos óleos variou entre 0,5 e 0,8 g l<sup>-1</sup>.

As amostras de petróleo também podem ser analisadas na forma de emulsão<sup>5</sup>, com ácidos minerais, bases ou sais. O processo de emulsificação auxilia na determinação de elementos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) ou na redução da volatilidade de hidrocarbonetos.<sup>109c</sup>

A maioria dos procedimentos utilizados para o preparo de amostra para determinação de elementos-traço em petróleo e derivados visa a destruição da matéria orgânica, tornando possível a determinação dos elementos desejados. As técnicas mais utilizadas para este propósito, são as técnicas de combustão em sistema aberto ou em sistema fechado.<sup>109</sup>

Segundo Knapp,<sup>88</sup> os procedimentos de decomposição de amostras podem ser classificados conforme mostrado na Tabela 4. Cabe destacar que neste trabalho

<sup>92</sup> Krug, F. J., Junior, D. S., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 5-49.

<sup>109</sup> Mester, Z., Sturgeon, R., Wilson & Wilson's, Ottawa, 2003; a 176-178, b193-233, c 683-721.

<sup>6</sup> Amoli, H. Salar, Porgam, A., Sadr, Z. B., Mohanazadeh, F., *J. Chromatogr. A* 1118 (2006) 82-84.

<sup>41</sup> Carel, A. B., Whitaker, M. J., *Oil Gas J.* (1982) 269-272.

<sup>68</sup> Godde, U., Golloch, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* 339 (1991) 15-18.

<sup>103</sup> Matthews, R. R., *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (1921) 325-326.

<sup>5</sup> Al-Swaidan, H. M., *At. Spectr.* 14 (1993) 170-173.

<sup>88</sup> Knapp, G., *Mikrochim. Acta [Wien]* II (1991) 445-455.



será dada ênfase para as técnicas de combustão em sistemas abertos e em sistemas fechados. Adicionalmente, as técnicas de decomposição por via úmida utilizando sistemas fechados serão discutidas, preferencialmente, às técnicas de decomposição em sistemas abertos, visto que estas não são recomendadas para a determinação de halogênios devido a possíveis perdas por volatilização. As demais técnicas de decomposição são encontradas nas referências citadas.<sup>8,91,109,141</sup>

---

<sup>8</sup> Anderson, R., John Wiley & Sons, New York, 1987; a 61, b 81-124.

<sup>91</sup> Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS.

<sup>109</sup> Mester, Z., Sturgeon, R., Wilson & Wilson's, Ottawa, 2003; a 176-178, b193-233, c 683-721.

<sup>141</sup> Sulcek, Z., Povondra, CRC, Flórida, 1989; a 115-164, b 269-304.

**Tabela 4.** Classificação dos procedimentos de decomposição de amostras (adaptado de Knapp<sup>88</sup>).

Procedimento de decomposição	Classificação
<b>Fusão</b>	
<b>Decomposição por via úmida</b>	<p><i>Em sistemas abertos</i></p> <p>Com aquecimento convencional</p> <p>Aquecimento por radiação microondas</p> <p><i>Em sistemas fechados</i></p> <p>Com aquecimento convencional</p> <p>Aquecimento por radiação microondas</p> <p><i>Em sistemas em fluxo</i></p> <p>Com aquecimento convencional</p> <p>Aquecimento por radiação microondas</p>
<b>Combustão</b>	<p><i>Em sistemas abertos</i></p> <p>Tubo de combustão</p> <p>Decomposição por via seca</p> <p>Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado (Cool Plasma Asher<sup>®</sup>)</p> <p>Sistema Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio</p> <p><i>Em sistema dinâmico</i></p> <p>Trace-O-Mat<sup>®</sup></p> <p><i>Em sistemas fechados</i></p> <p>Frasco de combustão de Schöniger</p> <p>Bomba de combustão</p> <p>Combustão iniciada por microondas</p>

<sup>88</sup> Knapp, G., *Mikrochim. Acta [Wien] II* (1991) 445-455.

### 2.2.1. Fusão

Geralmente, a fusão é empregada para a decomposição de substâncias que são insolúveis em ácido ou são atacadas lentamente e/ou dissolvidos parcialmente, como cimento, aluminatos, silicatos, óxidos e alguns minerais. Neste procedimento, a amostra é colocada em contato com um sal ácido ou básico, ou ainda agentes oxidantes ou redutores, em uma proporção que pode variar de 1:2 a 1:50 (amostra/sal). A mistura é colocada em um cadinho de níquel ou de platina, e então é aquecida, sob altas temperaturas, em forno mufla até a dissolução. Após a fusão, o material residual pode ser dissolvido em água ou em ácido diluído.<sup>8a</sup> Como as temperaturas de fusão são muito mais elevadas que nas decomposições com ácidos, chegando a 1200 °C dependendo do fundente utilizado, as reatividades e a solubilidade dos materiais são muito maiores. Adicionalmente, os eletrólitos fundidos são solventes potenciais.<sup>47</sup>

É importante salientar que uma das técnicas tradicionalmente empregada para a decomposição de materiais sólidos contendo uma fração mineral elevada, tem sido a fusão. Entretanto, esta técnica possui como principal inconveniência o tempo prolongado de processamento da amostra. Além disso, por ser feita em sistema aberto, está sujeita a perda e contaminação pelo ar e pelos fundentes adicionados. A solução resultante possui elevado teor salino, o que pode resultar em sérios problemas de interferência na etapa de medição do analito.<sup>58</sup>

Bridge *et al.*<sup>37</sup> utilizaram a fusão à 500 °C para a decomposição de coque e, posteriormente, a concentração de cloreto era determinada por titulação através do método de Volhard. Na etapa de decomposição, 2,5 g da amostra de coque foram calcinadas com 3 g de uma mistura composta por uma parte carbonato de sódio e duas partes de óxido de cálcio, até a eliminação de todo carbono presente na amostra. Após esta etapa, foi feita a adição de água no cadinho (para garantir que todo o cloreto presente fosse extraído), a solução resultante foi filtrada para remoção do resíduo formado na decomposição e foi feita a determinação de cloreto. Para verificar se ocorria perda de cloreto por volatilização na etapa de decomposição, foi

<sup>8</sup> Anderson, R., John Wiley & Sons, New York, 1987; a 61, b 81-124.

<sup>47</sup> Costa, A. C. S., Krug, F. J., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 125-144.

<sup>58</sup> Flores, E. L. M., Flores, E. M. M., Duarte, F. A., Barin, J. S., Dressler, V. L., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, p.150

<sup>37</sup> Bridge, S. W., *Analyst* 40 (1915) 143-146.

feita a adição de uma quantidade conhecida de NaCl na amostra submetida à fusão e a recuperação obtida foi de 99,8%. Os autores mencionaram que o procedimento citado anteriormente foi utilizado para a determinação de cloreto total na amostra. Para a determinação de cloreto solúvel, foi feita uma extração com água por 1 h, à 100 °C, utilizando condensador de refluxo. Após esta etapa, foi feita uma filtração e a determinação de cloreto no filtrado obtido foi feita pelo método de Volhard. Foi verificado que no método de determinação do cloreto solúvel, utilizando extração com água, o teor de cloreto encontrado foi de 34,6% em relação ao cloreto total.

Em outro trabalho, a concentração de cálcio presente nas cinzas de coque foi determinada, após a fusão, por fotometria de chama.<sup>53</sup> Enxofre também foi determinado em coque e carvão após a fusão, com adição de peróxido de sódio como fundente, em cadinho de níquel.<sup>143</sup>

Embora esta técnica esteja associada a algumas limitações, foi muito utilizada em trabalhos anteriores.<sup>37,53,66,144</sup>

### 2.2.2. Decomposição por via úmida

### 2.2.3. Decomposição por via úmida em sistemas fechados

A decomposição por via úmida em sistema fechado, a temperaturas elevadas, começou a ser mais utilizada após o desenvolvimento dos frascos de politetrafluoretileno (PTFE). O emprego de sistemas fechados oferece grande vantagem de operação por ser isolado da atmosfera de laboratório, minimizando possíveis erros de contaminação, permitindo que sejam empregadas temperaturas e pressões elevadas, aumentando a eficiência da decomposição.<sup>109b</sup>

A utilização deste procedimento de decomposição permite que a etapa de preparo de amostra possua um menor tempo de duração, podendo ser utilizado um volume menor de ácido quando comparado à sistemas abertos, além de evitar perda de analito por volatilização. Entretanto, uma das limitações desta técnica de

<sup>53</sup> Edgcombe, L. J., Hewett, D. R., *Fuel Research Station* 50 (1954) 755-758.

<sup>143</sup> Sundstrom, C., *J. Am. Chem. Soc.* 25 (1902) 184-186.

<sup>37</sup> Bridge, S. W., *Analyst* 40 (1915) 143-146.

<sup>66</sup> Gent, C. A., Wilson, S. A., *Anal. Lett.* 18 (1985) 729-740.

<sup>144</sup> Tarazona, M., Cardin, J. M., *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.

<sup>109</sup> Mester, Z., Sturgeon, R., Wilson & Wilson's, Ottawa, 2003; a 176-178, b193-233, c 683-721.

decomposição é a reduzida massa de amostra que deve ser utilizada quando comparado à sistemas abertos de decomposição.<sup>141a</sup>

### 2.2.3.1. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional

O primeiro método utilizando decomposição de amostra em sistemas fechados com aquecimento convencional foi proposto por Carius e Mitscherlich em 1860. No procedimento proposto, foi feita a decomposição de material orgânico com HNO<sub>3</sub> concentrado, com temperatura entre 200 e 300 °C. A amostra e o ácido eram colocados dentro de uma ampola de quartzo, que por sua vez, era selada e posta no interior de uma espécie de forno, onde permanecia por várias horas. Após o arrefecimento, a amostra digerida era recolhida do interior da ampola. Neste sistema, a pressão atingida era de, aproximadamente, 100 bar à 240 °C. O principal problema associado a este procedimento é o alto risco de explosão dos tubos selados. Posteriormente, foi desenvolvida uma proteção de aço para equilibrar a pressão através das paredes do tubo aquecido.<sup>109b</sup>

Apesar de sua antigüidade, a técnica do tubo de Carius foi, recentemente, empregada por Howard *et al.*<sup>78</sup> para a determinação de cloreto em combustíveis fósseis. Para os experimentos, foram utilizadas massas de amostra entre 0,2 e 0,3 g, e aquecimento à 250 °C por 16 h. Após o arrefecimento, a solução obtida foi coletada e a concentração de cloreto foi determinada por ICP-MS. Os autores também destacaram a importância de utilizar um procedimento de limpeza adequado para redução dos valores do branco. Foi verificado que a concentração de cloreto aumentava no branco após a combustão, fato explicado pela alta temperatura alcançada durante a decomposição que poderia lixiviar as paredes do tubo, extraíndo substâncias que não eram eliminadas na etapa de limpeza.

Após o desenvolvimento do tubo de Carius, vários sistemas de decomposição utilizando frascos fechados começaram a surgir, como autoclaves feitas de metal, Pt ou outras ligas. O uso de sistemas pressurizados teve crescimento significativo com o desenvolvimento de frascos feitos a partir de polímeros orgânicos, onde era

<sup>141</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., CRC, Flórida, 1989; a 115-164, b 269-304.

<sup>109</sup> Mester, Z., Sturgeon, R., Wilson & Wilson's, Ottawa, 2003; a 176-178, b193-233, c 683-721.

<sup>78</sup> Howard, M. E., Vocke Jr., R. D., *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1423-1427.

verificada maior eficiência na etapa de decomposição à elevadas temperaturas. Um dos principais materiais utilizados para este fim é o PTFE, que pode ser obtido com grau de pureza elevado, minimizando riscos de contaminação. Este material possui elevada resistência química, além de permitir a utilização de HF na etapa de decomposição. Entretanto, este sistema é limitado a uma temperatura de, aproximadamente, 200 °C e em alguns casos pode ocorrer difusão do analito para as paredes do frasco.<sup>61,109b</sup>

Com relação a esta técnica de decomposição, cabe destacar que um tempo considerável é consumido na etapa de arrefecimento do sistema utilizado para a decomposição, há limitação na massa de amostra utilizada.<sup>109b</sup>

Para solucionar problemas relacionados à instabilidade do PTFE a altas temperaturas, foi desenvolvido por Knapp<sup>87</sup> um sistema com frascos de quartzo. Este sistema, conhecido como *High Pressure Asher* (HPA), que reduz o tempo de digestão por utilizar temperatura e pressão na ordem de 320 °C e 130 bar, respectivamente. Este sistema também pode ser utilizado com frascos de carbono vítreo para decomposições que requerem a adição de HF.<sup>109b</sup>

A decomposição a altas temperaturas permite uma completa mineralização de materiais de difícil decomposição, como grafite, fibra de carbono, óleos minerais. Além disso, as interferências causadas pelos resíduos orgânicos podem ser eliminadas, pelo fato de quase todo carbono presente na amostra ser completamente oxidado. Entretanto, neste sistema a massa de amostra utilizada é limitada em vista da pressão interna gerada.<sup>61</sup>

### **2.2.3.2. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação microondas**

A técnica de decomposição em sistema fechado empregando aquecimento por radiação microondas tem sido amplamente empregada nos últimos anos. A principal característica desta técnica é a maior rapidez de decomposição quando comparada às técnicas com aquecimento convencional. Além disso, este sistema, geralmente, permite que a pressão e temperatura sejam controladas durante a etapa

<sup>61</sup> Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Arruda, M. A. Z., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 205-231.

<sup>109</sup> Mester, Z., Sturgeon, R., Wilson & Wilson's, Ottawa, 2003; a 176-178, b193-233, c 683-721.

<sup>87</sup> Knapp, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219.

de decomposição.<sup>86</sup> Em geral, as vantagens associadas a esta técnica são semelhantes às mencionadas para os sistemas fechados de alta pressão com aquecimento convencional, como maior eficiência da decomposição devido à maior temperatura empregada, menor risco de perda por volatilização do analito, menor risco de contaminação e menor consumo de reagentes.<sup>61</sup>

Munoz *et al.*<sup>115</sup> avaliaram a eficiência da decomposição de petróleo e diesel, utilizando forno de microondas com sistema aberto e fechado, para a posterior determinação de metais. Quando foi utilizado o forno de microondas focalizadas, foi empregada uma massa de 85 mg, para ambas as amostras e uma mistura ácida composta por 10 ml de HNO<sub>3</sub> e 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Durante a última etapa do programa de aquecimento, foi adicionado um volume de 10 ml e 20 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente, para a completa decomposição das amostras. Para a decomposição utilizando forno de microondas com sistema fechado, foram transferidos 100 mg para o interior dos frascos, juntamente com 4 ml de HNO<sub>3</sub>, 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2 ml de H<sub>2</sub>O. Após cinco etapas de aquecimento, foi verificada a formação de resíduos carbonáceos na parte superior dos frascos, que após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram totalmente decompostos. Para a decomposição de petróleo, um volume maior de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi requerido em vista da quantidade de carbono presente na amostra. Adicionalmente, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi utilizado para permitir o uso de temperaturas mais elevadas de, aproximadamente, 220 °C. A decomposição das amostras foi mais eficiente quando foi utilizado o forno de microondas com sistema fechado. No entanto, nos dois métodos de decomposição utilizados o teor de carbono residual foi inferior a 0,3% (m/m).

Outros autores<sup>36</sup> também avaliaram a eficiência da decomposição de óleo lubrificante utilizando forno de microondas focalizadas. Aproximadamente 300 mg de amostra foram encapsuladas em cápsulas de gelatina que foram posicionadas no frasco reacional do forno de microondas. Posteriormente, foram adicionados 5 ml de HNO<sub>3</sub> e 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após a decomposição, o teor de carbono residual foi determinado nas soluções obtidas e este variou entre 0,7 e 3%. Os autores salientaram a presença de contaminantes na cápsula utilizada, onde os valores para o branco foram elevados para Al, Cr, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, V, W e Zn. A

<sup>86</sup> Kingston, H. M., Haswell, S. J., American Chemical Society, Washington, 1997.

<sup>61</sup> Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Arruda, M. A. Z., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 205-231.

<sup>115</sup> Munoz, R. A. A. *et al.*, *Energy Fuels* 21 (2007) 295-302.

<sup>36</sup> Bressani, F. A., Silva, H. O., Nóbrega, J. A., Costa, L. M., Nogueira, A. R. A., *Quím. Nova* 29 (2006) 1210-1214.

determinação dos elementos estudados, após a decomposição da amostra, foi feita por ICP OES.

Amostras de óleo combustível foram decompostas em forno de microondas com sistema fechado por Bettinelli *et al.*<sup>34</sup> Para a decomposição foram utilizados 250 mg de amostra, 7 ml de HNO<sub>3</sub> e 3 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, após a decomposição, foi determinada a concentração de Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Zr, Mo, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Gd e Pb por ICP-MS. Os resultados foram comparados com a análise por ativação neutrônica (NAA) na amostra sem etapa de pré-tratamento. Os autores não mencionam a determinação de carbono residual nas amostras após a decomposição. Outros autores<sup>150</sup> utilizaram o mesmo programa de aquecimento proposto por Bettinelli *et al.*<sup>34</sup> e reportaram que no programa de decomposição utilizado, a amostra não era totalmente decomposta, sendo obtida uma solução com coloração amarela e partículas não digeridas.

Wondimu *et al.*<sup>150</sup> fizeram a decomposição de óleo combustível residual para posterior determinação de metais por ICP-MS empregando um forno de microondas em sistema fechado. Foi necessária a adição de 5 ml de HNO<sub>3</sub> e 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a completa decomposição de 250 mg de amostra. Quando uma massa maior era utilizada, ocorria aumento da pressão do sistema e, conseqüentemente, a irradiação microondas era interrompida. Os autores estudaram o efeito da pressão e temperatura na eficiência da decomposição, utilizando vários programas de aquecimento e diferentes massas de amostra.

Um sistema similar foi utilizado para a decomposição de coque para a determinação subseqüente de Si, V e Fe por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas (MIP-AES). Para a etapa de decomposição foi utilizada uma massa de 50 mg de amostra em 2,5 ml de HNO<sub>3</sub>. Foi verificado que o procedimento de decomposição utilizando este sistema oferece vantagens como rapidez, segurança e menor risco de contaminação, além de possibilitar que fossem preparadas doze amostras simultaneamente.<sup>152</sup>

<sup>34</sup> Bettinelli, M., Spezia, S., Bizzarri, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 555-560.

<sup>150</sup> Wondimu, T., Goessler, W., Irgolic, K. J., *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 35-42.

<sup>152</sup> Zhang, J., Li, L., Zhang, J., Zhang, Q., Yang, Y., *Petrol. Sci. Technol.* 25 (2007) 443-451.



## 2.2.4. Combustão

Atualmente, há muitas técnicas para a oxidação de compostos orgânicos e determinação subsequente de metais e não metais. Estas técnicas envolvem o uso de digestão por via seca ou por via úmida. Porém, as técnicas que envolvem reações de combustão são mais efetivas para a conversão de carbono e hidrogênio presentes na matriz para os produtos de oxidação correspondentes. Deste ponto de vista, a combustão, em sistemas abertos ou fechados, representa um modo conveniente e efetivo para obter amostras decompostas, contendo o mínimo teor de carbono residual que, conseqüentemente, pode causar problemas na determinação do analito.<sup>26</sup> Os aspectos gerais do processo de combustão, como emissão de luz, formação de fuligem, são extensivamente discutidos na literatura.<sup>25,27,29,107,112</sup>

A fonte de oxigênio pode ser o ar, através do preenchimento do frasco de decomposição com oxigênio ou pela passagem de oxigênio por este. Portanto, a grande vantagem deste procedimento é utilizar apenas oxigênio, uma vez que este gás apresenta mínimos teores de elementos-traço em relação aos ácidos inorgânicos normalmente empregados.<sup>100</sup> Neste procedimento, a matéria orgânica é decomposta por uma combinação de processos envolvendo, principalmente, pirólise e oxidação.

### 2.2.4.1. Combustão em sistemas abertos

#### 2.2.4.1.1. Tubo de combustão

Esta técnica vem sendo utilizada para a determinação rotineira de elementos presentes em altas concentrações em amostras de constituição orgânica, como C,

<sup>26</sup> Barin, J. S., Flores, E. M. M., Knapp, G., in: Arruda, M. A. Z. (Ed.), Trends in sample preparation, Nova Science, New York, 2006.

<sup>25</sup> Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica, UFSM, Santa Maria/RS, 2003. Dissertação (mestrado).

<sup>27</sup> Barnard, J. A., Bradley, J. N., 2<sup>th</sup> ed., Chapman and Hall, New York, 1985, 163-172.

<sup>29</sup> Bartz, F. R., Combustão iniciada por microondas e determinação em linha de cádmio e chumbo em plantas por espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2007. Dissertação (mestrado).

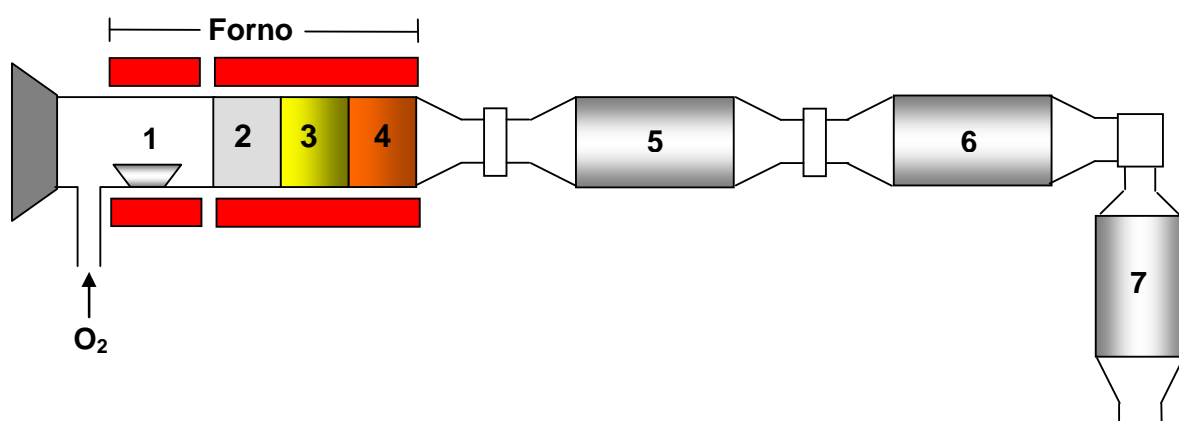
<sup>107</sup> Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para decomposição de amostras biológicas, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2004. Dissertação (mestrado).

<sup>112</sup> Moraes, D. P., Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por microondas em sistema fechado, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2006. Dissertação (mestrado).

<sup>100</sup> Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 157-206.

H, N. A amostra é oxidada no interior do tubo e os produtos voláteis são carreados até uma solução absorvedora. No interior do tubo de combustão há um fluxo constante de gás, que auxilia na etapa de combustão e no transporte dos gases voláteis gerados até a solução absorvedora. Neste procedimento, a amostra é posicionada em um recipiente de porcelana, aquecida por meio de um forno. Posteriormente, a amostra é queimada e os produtos gasosos gerados são carreados pelo oxigênio até um catalisador de platina para auxiliar no processo de oxidação da amostra. Na Fig. 1 está mostrado o tubo de combustão.<sup>8b</sup>

Para a determinação de halogênios, esta técnica é modificada. Após a passagem dos gases pelo catalisador de platina, os halogênios são convertidos em uma mistura dos elementos livres e dos haletos de hidrogênio correspondentes. Os gases são borbulhados em uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  para absorver os produtos de combustão e reduzir todos os halogênios em haletos.<sup>8b</sup>



**Figura 1.** Tubo de combustão (adaptado de Anderson<sup>8b</sup>). 1) recipiente de porcelana para a amostra; 2) tubo contendo catalisador de platina; 3) tubo preenchido com  $\text{CuO}$ ; 4) tubo contendo mistura de  $\text{PbO}_2$  e  $\text{PbCrO}_4 + \text{Ag}$ ; 5) tubo contendo um material dessecante; 6) tubo contendo ascarita; 7) tubo de proteção contendo dessecante e ascarita.

A utilização de um sistema de combustão para produtos de petróleo com posterior determinação de cloro por microcoulometria foi proposta por Matsuzaki *et al.*<sup>102</sup> Para isto, foram eliminadas as interferências na determinação de cloro causadas pela presença de nitrogênio, enxofre e fósforo, visto que estes elementos são encontrados freqüentemente nos produtos de petróleo. A amostra líquida (óleo)

<sup>8</sup> Anderson, R., John Wiley & Sons, New York, 1987; a 61, b 81-124.

<sup>102</sup> Matsuzaki, A., Koyano, K., *Anal. Chem.* 52 (1980) 146-149.

era colocada, com auxílio de uma seringa, em uma plataforma, que por sua vez, era posicionada no interior de um forno sob atmosfera de oxigênio e hélio. Os autores verificaram que o cloro orgânico era volatilizado à 400 °C, enquanto que a espécie inorgânica era volatilizada somente a 900 °C. Foi obtido um limite de detecção de 1 mg kg<sup>-1</sup>, visto que quando concentrações menores de cloro eram determinadas, o valor do branco era muito significativo. Foi verificado que a presença de outros halogênios causa interferência na determinação de cloro. Aproximadamente, 37% e 20% de bromo e iodo, respectivamente, eram determinados como cloro. Portanto, é extremamente importante verificar a presença destes elementos previamente à análise, embora estes não sejam encontrados com frequência em petróleo e derivados.

Com relação ao enxofre, fósforo e nitrogênio, também foi verificado que estes podem interferir na determinação de cloreto, sendo verificada interferência em maior magnitude quando a combustão das amostras não era completa. As interferências causadas por estes elementos foram eliminadas pelo empacotamento do tubo com arames de CuO, desta forma, ocorria aumento na eficiência da combustão e evitava a introdução de fosfato na cela de absorção.

A técnica de tubo de combustão também foi utilizada por outros autores<sup>135</sup> para a determinação de bromo e cloro em destilados de petróleo, sendo este último determinado por titulação com nitrato de prata. Neste sistema, dois tubos de combustão foram utilizados em seqüência, sendo que havia um gradiente de temperatura entre eles. A combustão das amostras era completa em 20 min, sendo que para óleos pesados o primeiro forno era operado a 510 °C e o segundo a 980 °C. Foram aplicadas diversas soluções absorvedoras, como carbonato de sódio, arsenito de sódio, sulfato de hidrazina, sendo que foram obtidos melhores resultados quando a solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi empregada. O limite de detecção encontrado foi de 0,1%, sendo este limitado pela massa de amostra introduzida no tubo (no máximo 200 mg). Adicionalmente, os autores observaram que não ocorreu formação de cloro ou de compostos de cloro com oxigênio durante a combustão, portanto, não foi necessário utilizar um agente redutor para converter estes compostos em cloreto inorgânico.

Gouverneur *et al.*<sup>70</sup> propuseram a utilização de tubo de combustão para a decomposição de gasolina, gasóleo pesado e óleo lubrificante para posterior

<sup>135</sup> Seefield, E. W., Robinson, J. W., *Anal. Chim. Acta* 23 (1960) 301-305.

<sup>70</sup> Gouverneur, P., Dijk, H. V., *Anal. Chim. Acta* 9 (1953) 59-65.

determinação de S e halogênios. O sistema era constituído de uma câmara de pré-combustão, seguida por um tubo de quartzo aquecido à 1100 °C, além disso, o sistema era alimentado por duas correntes de gás, sendo a primeira responsável por transportar a amostra e a outra por fornecer oxigênio suficiente para a combustão completa da amostra. Após a combustão das amostras, era verificada a presença de um resíduo nas paredes internas do tubo, caracterizando uma possível perda dos analitos. Desta forma, era feita uma lavagem das paredes do tubo e do suporte para a amostra. Foi utilizada uma solução absorvedora composta por 30 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% (v/v) e 10 ml de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2% (v/v).

Em outro trabalho, foi proposto um sistema com tubo de combustão para a decomposição de compostos orgânicos para posterior determinação de F, Cl, Br e S por cromatografia de íons com sistema de supressão. Foram utilizadas pequenas massas de amostra, entre 1 e 2,5 mg, em um suporte posicionado no interior do tubo. Posteriormente, o tubo era aquecido a 950 °C e os vapores eram carreados até uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,5% (v/v) e NaOH 2 mmol l<sup>-1</sup>. Para a etapa de determinação, foi utilizada uma fase móvel composta por 1,8 mmol l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 1,7 mmol l<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>, a uma vazão de 1,5 ml min<sup>-1</sup>.<sup>119</sup>

A determinação de cloreto em destilados de petróleo por cromatografia de íons também foi citada em outro trabalho encontrado na literatura.<sup>9</sup> Os autores desenvolveram um sistema, onde um tubo de combustão foi acoplado diretamente ao cromatógrafo. Os vapores gerados na combustão eram recolhidos em uma interface, composta por um tubo de vidro contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para a determinação de cloreto foi utilizada uma fase móvel composta por 2 mmol l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 0,75 mmol l<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>, também foi utilizado um sistema de supressão química e a detecção foi feita por condutividade. Elevados valores para o branco foram encontrados e este fato foi atribuído à contaminação pelo ambiente do laboratório e foi minimizado após a utilização de uma capa de proteção no tubo onde os vapores eram recolhidos. Além disso, o tubo era preenchido com água após o uso e armazenado desta forma. Foram obtidas recuperações de cloreto nas amostras na faixa de 94 a 101% e limite de detecção de 0,03 mg l<sup>-1</sup>.

A solução absorvedora adequada para a absorção de cloro foi estudada por Nicksic *et al.*<sup>120</sup> Para a decomposição das amostras foi utilizado tubo de combustão,

<sup>119</sup> Nagashima, H., Okamoto, T., Dew, Y., Hattori, T., *Bunseki Kagaku* 49 (2000) 337-343.

<sup>9</sup> Andrew, M. *et al.*, *J. Chromatogr.* 640 (1993) 111-125.

<sup>120</sup> Nicksic, S. W., Farley, L. L., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1802-1804.

onde a massa de amostra adicionada foi 0,4 g, se utilizada uma amostra inflamável. Para a absorção dos elementos estudados (Cl e Br) foi verificado que uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v), com ou sem a adição de ácido, era inadequada, assim como uma solução aquosa de hidrazina 5% (m/v). No entanto, recuperações quantitativas foram alcançadas quando os autores utilizaram uma solução de bissulfito de sódio 5% (m/v).

Para a decomposição de coque, o tubo de combustão também foi aplicado por Olds *et al.*<sup>123</sup> Foram utilizadas massas de coque de 1 a 10 mg, dependendo do teor de enxofre, sendo que a amostra foi posicionada no interior de um suporte e levada ao tubo de combustão. A concentração de enxofre foi determinada por cromatografia a gás (GC). A norma ASTM D 1552-95<sup>11</sup> descreve a aplicação do tubo de combustão para a decomposição de óleos pesados e frações com ponto de ebulição acima de 177 °C para a posterior determinação de enxofre. Entretanto, este método recomenda a utilização de uma solução ácida para a absorção dos gases gerados, o que pode causar interferências na determinação de cloreto por várias técnicas analíticas, conforme será discutido posteriormente.

Outros trabalhos na literatura descrevem aplicações do tubo de combustão para a determinação de cloreto.<sup>31,32,56</sup> Entretanto, na maioria deles, o sistema é aplicado para compostos orgânicos sintéticos, que por sua vez, apresentam uma composição distinta do petróleo e derivados.<sup>82,93,137</sup>

#### 2.2.4.1.2. Combustão por via seca

A decomposição de materiais orgânicos por combustão por via seca, é uma das técnicas mais comumente utilizadas, sendo recomendada para a determinação de metais em coque em normas técnicas oficiais, como as ASTM D 5056 e D 5600.<sup>16,18</sup>

<sup>123</sup> Olds, F. M. W., Patrick, J. W., Shaw, F. H., *Analyst* 92 (1967) 54-56.

<sup>11</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 1552-95, 1995.

<sup>31</sup> Belcher, R., Fildes, J. E., *Anal. Chim. Acta* 26 (1962) 155-162.

<sup>32</sup> Belcher, R., Ingram, G., *Anal. Chim. Acta* 7 (1952) 319-323.

<sup>56</sup> Farag, A. B., Attia, M. E., Hassan, H. N. A., *Talanta* 27 (1980) 1093-1095.

<sup>82</sup> Jendrzewski, N., Eggenkamp, H. G. M., Coleman, M. L., *Anal. Chem.* 69 (1997) 4259-4266.

<sup>93</sup> Ladrach, W., Van de Craats, F., Gouverneur, P., *Anal. Chim. Acta* 50 (1970) 219-228.

<sup>137</sup> Solomon, J., Uthe, J. F., *Anal. Chim. Acta* 73 (1974) 149-155.

<sup>16</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 5056-02, 2002.

<sup>18</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 5600-98, 2003.

Este sistema consiste basicamente em aquecer a amostra, em cadinho de material apropriado, a altas temperaturas em um forno mufla. O oxigênio presente na atmosfera pode atuar como agente oxidante e o resíduo proveniente da queima consiste em óxidos de metais, assim como sulfatos não voláteis, silicatos, entre outros constituintes.<sup>141b</sup> Apesar da simplicidade da técnica, elementos que podem ser convertidos em uma forma volátil são facilmente perdidos durante a decomposição. Por esta razão, esta técnica, geralmente, é utilizada para a determinação de metais. Outro problema que pode estar associado a esta técnica é a ocorrência de reação entre o analito e o material do cadinho, sendo que o analito pode ficar adsorvido nas paredes do recipiente. Além disso, pode haver perda da amostra por projeção ou ignição se o aumento da temperatura for efetuado rapidamente. Entretanto, na maioria das vezes nenhum reagente é utilizado (somente o oxigênio do ar), minimizando riscos de contaminação.<sup>8b</sup>

Em muitos casos, os procedimentos de decomposição são mais eficientes quando alguns aditivos são misturados à amostra antes de ser decomposta. Decomposições por via seca, quando acompanhadas por outro reagente (além do oxigênio), servem para acelerar a oxidação, evitar a volatilização de certos componentes das cinzas ou prevenir reações entre os componentes da cinza e o material do cadinho. Os aditivos mais comuns são oxidantes, como o HNO<sub>3</sub> ou sais de nitrato. As perdas de ânions, tais como cloreto, podem ser evitadas pela adição de bases, geralmente óxidos e hidróxidos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, carbonatos de metais-alcalinos, nitratos de metais alcalino-terrosos e acetato de magnésio. Nas técnicas espectrométricas, que empregam a atomização e vaporização eletrotérmica, é comum a adição de uma espécie química para aumentar a estabilidade térmica do analito durante a etapa de pirólise.<sup>100</sup>

Esta técnica também foi empregada para a combustão de petróleo por Reid *et al.*<sup>129</sup> para a posterior determinação de enxofre, Ni e V. Após a combustão completa da amostra, o resíduo gerado foi coletado e foi feita a determinação de enxofre por gravimetria. Os resultados obtidos foram comparados com outras técnicas de detecção, como análise por ativação neutrônica (NAA) e espectrometria

<sup>141</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., CRC, Flórida, 1989; a 115-164, b 269-304.

<sup>8</sup> Anderson, R., John Wiley & Sons, New York, 1987; a 61, b 81-124.

<sup>100</sup> Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 157-206.

<sup>129</sup> Reid, J. S. *et al.*, *Nucl. Geophys.* 7 (1993) 81-86.

de fluorescência de raios-X, sendo que os resultados foram concordantes entre todas as técnicas utilizadas.

Ekanem *et al.*<sup>54</sup> aplicaram esta técnica para a decomposição de 10 g de óleo lubrificante, juntamente com a adição de 1 g de ácido sulfanílico. Este reagente foi adicionado para permitir a liberação dos metais determinados (Ca, Mg, Zn, Fe, Cr e Ni). O resíduo da decomposição foi solubilizado em HCl 6 mol l<sup>-1</sup> e foi feita a determinação dos metais por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

#### 2.2.4.1.3. Combustão à baixa temperatura com oxigênio excitado

Conforme mencionado anteriormente, um dos maiores problemas da técnica de combustão por via seca é a perda por volatilização de alguns elementos. Na tentativa de solucionar este problema, foram desenvolvidos sistemas de decomposição que operam em baixas temperaturas. Este equipamento é baseado na geração de um plasma, formado após a aplicação de um campo elétrico de alta frequência ou radiação microondas. O plasma de oxigênio é constituído por uma mistura de átomos, íons e moléculas de oxigênio no estado fundamental e excitado, com alta reatividade.

Como a reação ocorre entre um sólido e um gás, a decomposição depende do contato da amostra com o plasma e, portanto, a área superficial da amostra é importante. Além disso, a combustão da amostra é muito lenta, podendo levar horas ou dias para decompor 1 g de amostra. Para evitar a perda de elementos por volatilização, é utilizado um sistema de resfriamento com circulação de água.<sup>100</sup> Outras vantagens associadas à esta técnica são as baixas temperaturas alcançadas, que dificultam a reação entre a amostra e o recipiente, diminuindo riscos de contaminação e também pode ser utilizada uma massa elevada de amostra.<sup>8b</sup>

Alguns sistemas que operam à baixas temperaturas, utilizam um plasma de oxigênio contendo radicais oxigênio e oxigênio excitado. Para evitar as perdas por volatilização, utiliza-se um sistema de resfriamento com circulação de água. O calor

<sup>54</sup> Ekanem, E. J., Lori, J. A., Thomas, S. A., *Talanta* 44 (1997) 2103-2108.

<sup>100</sup> Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F., in: Krug, F. J. (Ed.), *Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 157-206.*

<sup>8</sup> Anderson, R., John Wiley & Sons, New York, 1987; a 61, b 81-124.

produzido é proveniente das reações de oxidação exotérmicas, sendo que, normalmente, a temperatura permanece em 150 °C. Existem dois sistemas que operam à baixas temperaturas, o *Low Temperature Asher* (LTA) e o *Cool Plasma Asher* (CPA). Este último possui uma barra magnética para promover a agitação da amostra, para constante renovação da camada de sólido em contato com o plasma.<sup>100</sup>

Em virtude das baixas temperaturas, as perdas por volatilização e as interações com os frascos de reação são, sensivelmente, diminuídas. Alguns elementos como As, B, Cd, Ge, Pb e Sb podem ser submetidos a este método de decomposição sem perdas significativas, entretanto, halogênios, mercúrio e enxofre são perdidos durante a queima da amostra.<sup>141b</sup> Este sistema tem sido empregado para a decomposição de várias amostras, como material biológico<sup>76,149</sup> e fibras acrílicas.<sup>45</sup>

#### 2.2.4.1.4. Sistema Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio

Esta técnica foi proposta em 1952 por Wickbold<sup>148</sup> como uma alternativa para a determinação de halogênios em compostos orgânicos, petróleo e derivados. A amostra é pirolisada e os produtos gerados introduzidos e decompostos em uma chama composta por 50% (v/v) de hidrogênio e 50% (v/v) de oxigênio, onde a temperatura atingida é de, aproximadamente, 2000 °C. O sistema é dividido em três partes principais: queimador (com uma unidade de pré-combustão para amostras sólidas), câmara de combustão, onde os produtos da combustão são condensados e um tubo de absorção dos produtos gasosos da combustão. Atualmente, são disponíveis dois tipos de queimadores. Para amostras líquidas é utilizado um queimador de sucção, enquanto que para amostras sólidas é utilizado um queimador composto por uma câmara de pré-combustão. Como a queima das amostras ocorre em sistema aberto, não há um controle efetivo da temperatura alcançada durante a

<sup>100</sup> Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F., in: Krug, F. J. (Ed.), *Apostila: "Métodos de preparo de amostras"* VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 157-206.

<sup>141</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., CRC, Flórida, 1989; a 115-164, b 269-304.

<sup>76</sup> Hill, A. D., Patterson, K. Y., Veillon, C., Morris, E. R., *Anal. Chem.* 58 (1986) 2340-2342.

<sup>149</sup> Williams, E. V., *Analyst* 107 (1982) 1006-1013.

<sup>45</sup> Coomber, R., Webb, J. R., *Analyst* 95 (1970) 668-669.

<sup>148</sup> Wickbold, R., *Angew. Chem.* 64 (1952) 133-135.



combustão. Para amostras líquidas, em alguns casos, foi verificado que ocorre uma baixa recuperação na determinação de Cl e S.<sup>55</sup>

Hoppstock *et al.*<sup>77</sup> avaliaram a eficiência do sistema de Wickbold para a combustão de gasolina e determinação de Pt por voltametria. Foi observado que após a etapa de combustão ainda permaneciam resíduos da decomposição. Estes compostos orgânicos não decompostos causavam interferência na determinação de Pt pela técnica de voltametria. Desta forma, foi feita uma etapa posterior de decomposição, por radiação UV à 90 °C, durante 90 min, utilizando 10 ml de amostra e 200 µl de HCl concentrado. Ensaios de recuperação foram feitos para avaliar a eficiência da decomposição e foi verificado que a máxima recuperação obtida foi de 87%. Outros autores,<sup>132</sup> utilizando este sistema de decomposição, determinaram cloreto orgânico em concentrações inferiores a 10 mg l<sup>-1</sup> em amostras de polímeros. Foi utilizado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% (v/v) como solução absorvedora, mas foi verificado que água e ou uma solução alcalina também podem ser utilizadas. A concentração de cloreto foi determinada por espectrofotometria.

Este sistema também foi empregado para a decomposição de petróleo e alguns produtos para a determinação de Hg na faixa de 5 a 10 ng g<sup>-1</sup> por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS). Os autores<sup>89</sup> comparam o método de decomposição proposto com a digestão da amostra em sistema fechado com aquecimento convencional, utilizando HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os resultados foram concordantes utilizando os dois procedimentos de decomposição propostos.

#### 2.2.4.2. Combustão em sistema dinâmico

##### 2.2.4.2.1. Trace-O-Mat<sup>®</sup>

Este sistema de decomposição é um sistema dinâmico, pois uma vazão de oxigênio passa constantemente através de um frasco fechado. Foi desenvolvido para a determinação de elementos em concentrações muito baixas, pois este é confeccionado em quartzo de alta pureza. A amostra é queimada e os compostos

<sup>55</sup> Erber, D., Roth, J., Cammann, K., *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 585-590.

<sup>77</sup> Hoppstock, K., Michulitz, M., *Anal. Chim. Acta* 350 (1997) 135-140.

<sup>132</sup> Rowe, R. D., *Anal. Chem.* 37 (1965) 368-370.

<sup>89</sup> Knauer, H. E., Milliman, G. E., *Anal. Chem.* 47 (1975) 1263-1268.

voláteis são aprisionados em um condensador preenchido com nitrogênio líquido.<sup>141b</sup> Para a combustão, a amostra deve ser inserida na forma de pastilha (*pellet*) em um suporte de quartzo. A amostra, com auxílio de uma tira de papel, entra em ignição através da irradiação de lâmpadas de infravermelho. Os produtos voláteis da combustão são retidos em um condensador, enquanto que os elementos não voláteis permanecem no suporte. Após a combustão, é feito um refluxo no sistema com o ácido apropriado.<sup>100</sup> Cabe destacar que a utilização deste sistema não é apropriada para amostras voláteis, visto que estas podem evaporar antes e durante o processo de aquecimento com as lâmpadas, podendo gerar explosões.

### 2.2.4.3. Combustão em sistemas fechados

A combustão em sistema fechado é classicamente relatada por duas técnicas: frasco de combustão de Schöniger e bomba de combustão. Embora estas técnicas possuam vantagens em sua aplicação, a sua utilização decresceu nos últimos tempos. Este fato pode ser explicado pelo desenvolvimento de sistemas empregando radiação microondas que apresenta vantagens significativas com relação à outras técnicas. Por este motivo, a combustão iniciada por microondas vem sendo amplamente empregada e pode ser considerada como uma tendência na decomposição por combustão em sistemas fechados.<sup>59</sup>

#### 2.2.4.3.1. Frasco de combustão de Schöniger

Esta técnica de combustão foi baseada no trabalho pioneiro de Berthelot e Hempel,<sup>74</sup> onde foi proposto um sistema de combustão em frascos fechados. Esta técnica foi muito empregada devido à facilidade de operação e aplicação para a determinação de não-metals. Procedimentos utilizando esta técnica foram aplicados para diferentes amostras e as aplicações encontradas na literatura nos últimos 25 anos estão descritas em uma recente revisão.<sup>59</sup>

<sup>141</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., CRC, Flórida, 1989; a 115-164, b 269-304.

<sup>100</sup> Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 157-206.

<sup>59</sup> Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

<sup>74</sup> Hempel, W., *Angew. Chem.* 5 (1892) 389-393.

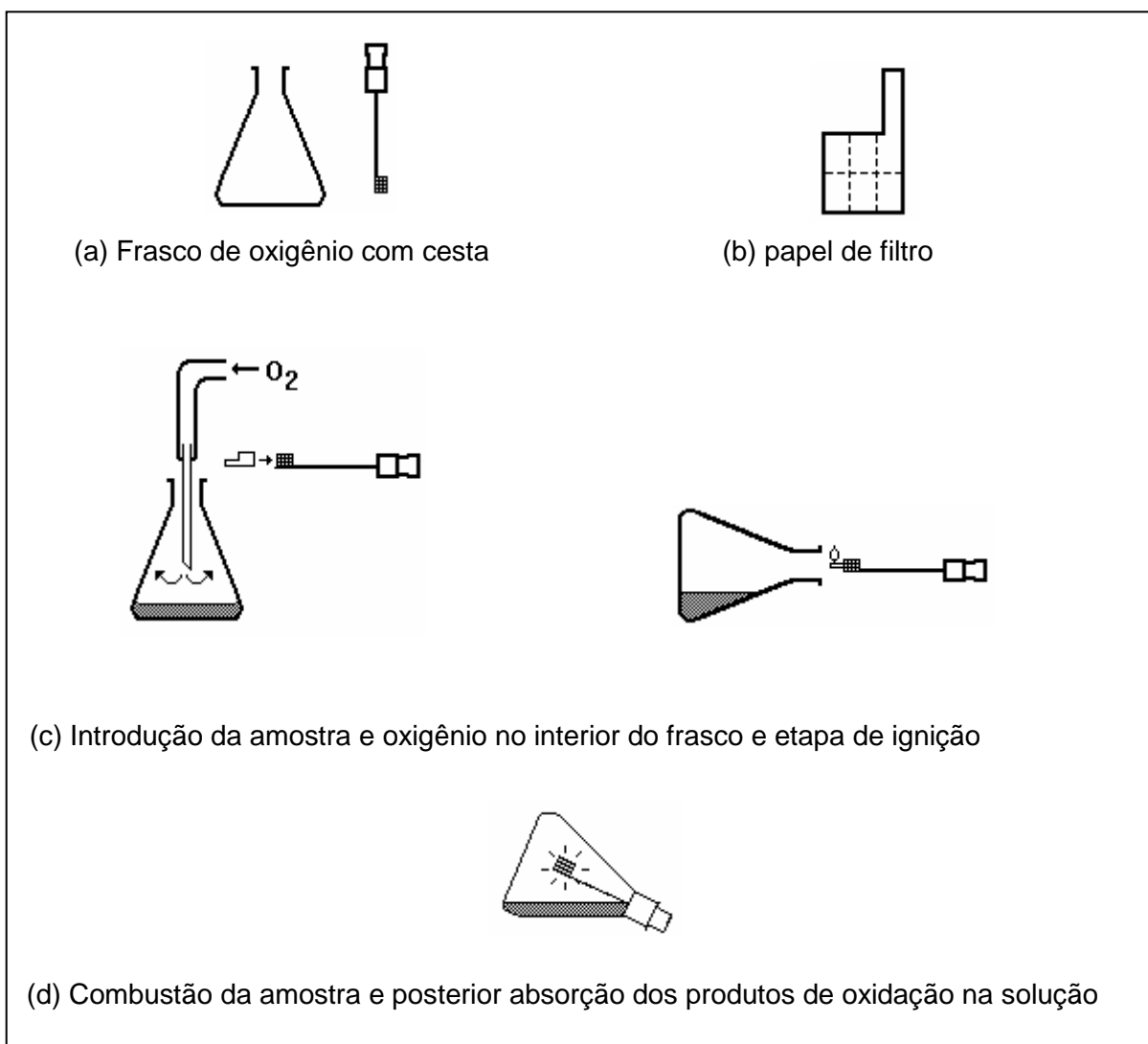
<sup>59</sup> Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

Neste procedimento, a amostra é envolvida por um material, geralmente papel filtro, posicionado em uma alça de platina. O frasco é preenchido com oxigênio à pressão atmosférica e o papel filtro contendo a amostra é inserido no interior do frasco. A ignição pode ser feita de três maneiras principais: manualmente, elétrica, ou por meio de radiação infravermelha. Após a ignição, o frasco é inclinado para que a solução absorvedora vede completamente o frasco, evitando perdas do analito. As etapas do procedimento estão demonstradas na Fig. 2, para o caso da ignição manual.

Algumas fontes de contaminação podem ser encontradas, principalmente no material que será utilizado para envolver a amostra. Entretanto, o método é bastante simples e a etapa de combustão é rápida. Os frascos utilizados, geralmente, são construídos em vidro borossilicato e são disponíveis comercialmente em vários tamanhos.<sup>99</sup>

---

<sup>99</sup> MacDonald, A. M. G., 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1965, 76-95.



**Figura 2.** Etapas envolvidas no procedimento de combustão com frasco de Schöniger (adaptado de Anderson<sup>8b</sup>).

Algumas dificuldades são encontradas na decomposição de materiais orgânicos para a determinação de cloreto. Materiais com alto teor de halogênios podem apresentar dificuldades na etapa de ignição, podendo haver a necessidade da adição de alguns auxiliares para ocorrer a combustão completa. Adicionalmente, para a absorção de cloreto, a água é uma solução bastante adequada, além de soluções alcalinas como hidróxido de sódio, hidróxido de amônio. A maioria das recomendações das soluções absorvedoras é baseada na idéia de que cloro e outros compostos deste elemento formados na combustão são convertidos em cloreto. Geralmente, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é utilizado como solução absorvedora para a absorção

<sup>8</sup> Anderson, R., John Wiley & Sons, New York, 1987; a 61, b 81-124.

de nitrogênio ou enxofre para assegurar que os compostos orgânicos destes elementos sejam convertidos em nitrato e sulfato, respectivamente.<sup>99</sup>

Vários materiais podem ser utilizados para envolver a amostra, sendo que o mais utilizado é o papel filtro com baixo teor de cinzas. Entretanto, existem vários trabalhos na literatura que empregam outros materiais, como filmes de polietileno,<sup>30</sup> cápsulas de metilcelulose,<sup>65,96</sup> cápsulas de acetato de celulose, cápsula de gelatina,<sup>50,51</sup> capilares de vidro, além de cones de acetato de celulose<sup>97</sup> e celofane.<sup>4,71</sup> Cápsulas de policarbonato (0,085% Cl, 0,01% P, 0,036% N) com capacidade para 0,2 ml podem ser empregadas como invólucro da amostra. Alguns autores<sup>124</sup> encontraram contaminação de cloro em vários papéis filtro, celofane, polietileno e polipropileno variando entre 175 e 5500 mg kg<sup>-1</sup>. Também observaram que o papel filtro foi o que apresentou menor contaminação, sendo que esta poderia ser reduzida a concentrações inferiores a 20 mg kg<sup>-1</sup>, deixando o papel imerso em etanol 95% por sete dias. Outros autores<sup>28</sup> verificaram que para a combustão de óleo, as cápsulas de gelatina perdem o formato rapidamente após a ignição e partículas que não foram queimadas podem cair na solução absorvedora.

McGillivray *et al.*,<sup>105</sup> avaliaram diferentes tipos de materiais para envolver a amostra na etapa de combustão. Eles reportaram que o papel filtro era uma fonte potencial de contaminação, possuindo, aproximadamente, 300 µg g<sup>-1</sup> de cloreto, o que afetava a sensibilidade da determinação. Polietileno também foi avaliado como material para envolver a amostra, no entanto, foi verificado que este fundia na etapa de ignição e gotejava na solução absorvedora. Após vários estudos, os autores verificaram que o uso da lã de vidro para envolver a amostra era bastante eficiente, além de não possuir contaminantes em sua estrutura que afetariam a determinação dos elementos estudados.

Quinn *et al.*<sup>128</sup> aplicaram o frasco de combustão de Schöniger para a decomposição de compostos orgânicos. Foram utilizadas massas de amostra entre 30 e 50 mg sobre um papel filtro, e este foi posicionado na alça de platina. Foram

<sup>99</sup> MacDonald, A. M. G., 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1965, 76-95.

<sup>30</sup> Belcher, R., Campbell, A. D., Gouverneur, P., MacDonald, A. M. G., *J. Chem. Soc.* (1962) 3033-3037.

<sup>65</sup> Fung, Y. S., Dao, K. L., *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.

<sup>96</sup> Light, T. S., Mannion, R. F., *Anal. Chem.* 41 (1969) 107-111.

<sup>50</sup> Dobbs, H. E., *Anal. Chem.* 36 (1964) 687-689.

<sup>51</sup> Dobbs, H. E., *Anal. Chem.* (1963) 783-786.

<sup>97</sup> Lisk, D. J., *J. Agric. Food Chem.* 8 (1960) 119-121.

<sup>4</sup> Allaway, W. H., Cary, E. E., *Anal. Chem.* 36 (1964) 1359-1362.

<sup>71</sup> Gutenmann, W. H., Lisk, D. J., *J. Agr. Food Chem.* 8 (1960) 306-308.

<sup>124</sup> Osborne, B. G., Willis, K. H., *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.

<sup>28</sup> Barney, J. E., Bergmann, J. G., Tuskan, W. G., *Anal. Chem.* 31 (1959) 1394-1396.

<sup>105</sup> McGillivray, R., Woodger, S. C., *Analyst* 91 (1966) 611-620.

<sup>128</sup> Quinn, A. M., Siu, K. W. M., Gardner, G. J., Berman, S. S., *J. Chromatogr.* 370 (1986) 203-205.

avaliadas diferentes soluções absorvedoras, como, NaOH 0,18 mol l<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 6% (v/v) e sulfato de hidrazina 2% (m/v), sendo que as duas últimas soluções foram adequadas. O sulfato de hidrazina é preferencialmente utilizado quando a determinação de cloreto é feita por titulação. Para a determinação de cloreto por cromatografia de íons (IC), o sulfato de hidrazina não é muito adequado pela alta concentração de sulfato presente, não apenas impossibilitando a determinação de sulfato, como também causa sobrecarga na coluna. A etapa de determinação foi feita utilizando detector por condutividade e fase móvel composta por ácido ftálico 0,02 mol l<sup>-1</sup>. A técnica de IC mostrou-se bastante adequada para o procedimento proposto porque necessita de um volume pequeno para análise, enquanto que na titrimetria é requerido um volume maior de amostra.

Um estudo semelhante foi feito por McCormick<sup>104</sup> onde foi aplicado o frasco de Schöniger para a decomposição de óleo combustível. A determinação de enxofre foi feita por IC, utilizando fase móvel constituída por NaHCO<sub>3</sub> 0,003 mol l<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,0024 mol l<sup>-1</sup>. Inicialmente, foi feito um *pellet* com 50 mg de amostra em papel filtro e este foi posicionado no interior do frasco. Após a combustão, os vapores foram recolhidos em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e foi estimado um tempo de espera de 25 min para garantir a completa absorção do enxofre e conversão deste para sulfato. Foi verificada a ocorrência de contaminação pelo alto valor do branco encontrado, e mesmo após algumas etapas de limpeza, este problema não foi solucionado. Os autores compararam os resultados obtidos por IC com outras técnicas obtendo resultados satisfatórios.

Burns *et al.*<sup>39</sup> avaliaram as soluções absorvedoras compostas por água e algumas gotas de hidrato de hidrazina, sulfato de hidrazina e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para a absorção dos compostos gerados na decomposição de compostos orgânicos para determinação de halogênios. Foi verificado que para a absorção de cloreto e brometo o uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi satisfatório, enquanto que para a determinação de iodeto, a solução de hidrato de hidrazina foi mais adequada. Adicionalmente, os autores verificaram que após a combustão ocorria a formação de bromato e iodato. Para solucionar este problema, foram adicionadas algumas gotas de vanadato de amônio na solução absorvedora após a combustão e a solução foi aquecida por alguns minutos. Desta forma, ocorria a conversão de bromato e iodato à brometo e iodeto, na presença de hidrato de hidrazina. Não foi verificado nenhuma conversão de

<sup>104</sup> McCormick, M. J., *Anal. Chim. Acta* 121 (1980) 233-238.

<sup>39</sup> Burns, D. T., Maitin, B. K., *Analyst* 108 (1983) 452-456.

cloreto à clorato, entretanto para a determinação de cloreto, foi utilizado o mesmo procedimento para a determinação de brometo e iodeto. Quando a determinação dos elementos é feita por IC, geralmente, a solução absorvedora utilizada é composta pela fase móvel. Cabe destacar que não foram encontrados trabalhos na literatura que descrevam a aplicação desta técnica para a decomposição de petróleo e derivados para posterior determinação de cloreto.

Adicionalmente, vários trabalhos são descritos na literatura para a decomposição de compostos orgânicos para a determinação de halogênios por diferentes técnicas.<sup>2,39,73,105,124,126,146</sup>

#### 2.2.4.3.2. Bomba de combustão

Este sistema é similar à clássica bomba calorimétrica e tem sido aplicado para a decomposição de diversas matrizes orgânicas.<sup>59</sup> As amostras são queimadas dentro de uma bomba, geralmente em aço, na presença de oxigênio, e os produtos gasosos gerados são absorvidos em uma solução contida no interior do frasco. Geralmente, as amostras são preparadas na forma de *pellet* e ficam em contato com dois eletrodos de platina para a subsequente ignição. O sistema é pressurizado com oxigênio entre 20 e 30 atm. Neste sistema podem ser utilizadas massas maiores de amostra (aproximadamente 500 mg), entretanto, a etapa de arrefecimento é morosa e pode haver contaminação devido às paredes metálicas.<sup>141b</sup> A Fig. 3 mostra as principais partes constituintes deste sistema para decomposição de amostras.

<sup>2</sup> Al-Abachi, M. Q., Salih, E. S., *Analyst* 112 (1987) 485-488.

<sup>39</sup> Burns, D. T., Maitin, B. K., *Analyst* 108 (1983) 452-456.

<sup>73</sup> Haslam, J., Hamilton, J. B., Squirrell, D. C. M., *Analyst* 85 (1960) 556-560.

<sup>105</sup> McGillivray, R., Woodger, S. C., *Analyst* 91 (1966) 611-620.

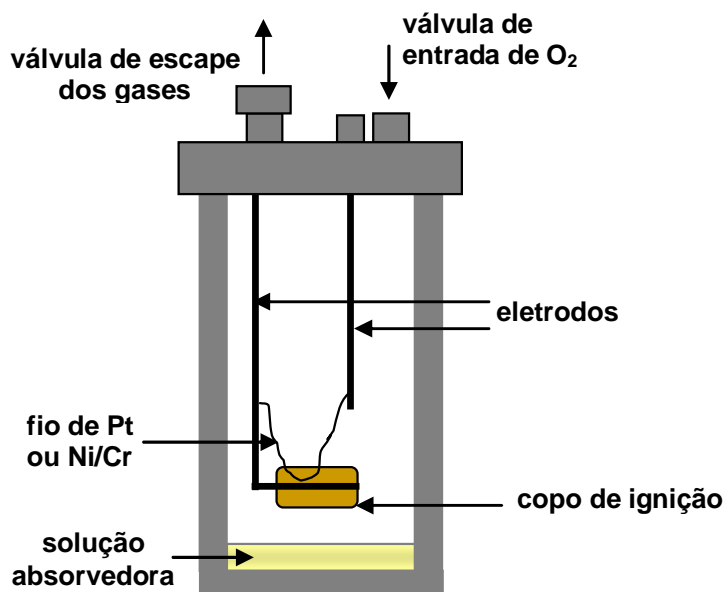
<sup>124</sup> Osborne, B. G., Willis, K. H., *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.

<sup>126</sup> Pietrogrande, A., Zancato, M., *Analyst* 110 (1985) 993-995.

<sup>146</sup> Toniolo, R., Bontempelli, G., *J. Chromatogr. A* 662 (1994) 185-190.

<sup>59</sup> Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

<sup>141</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., CRC, Flórida, 1989; a 115-164, b 269-304.



**Figura 3.** Bomba de combustão (adaptado de Magalhães<sup>100</sup>).

Murillo *et al.*<sup>117</sup> utilizaram a bomba de combustão para a decomposição de petróleo, óleo lubrificante e emulsão de petróleo para determinação de enxofre. Foi utilizada uma solução de carbonato de sódio para absorver os produtos gerados na combustão. Para a decomposição do petróleo, foi adicionado 1 ml de xileno para aumentar a eficiência de decomposição, evitando alto teor de carbono residual. A determinação de enxofre foi feita por ICP OES e os resultados obtidos foram comparados com fluorescência de raios-X. Para a validação do procedimento de decomposição proposto, foi utilizado material de referência certificado de óleo combustível e os resultados obtidos apresentaram concordância de 95%. A determinação de enxofre em produtos de petróleo também é citada pela norma ASTM D 129-00, onde uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $50 \text{ g l}^{-1}$  é utilizada para absorção dos gases gerados após a combustão. A determinação de enxofre é feita por precipitação com  $\text{BaCl}_2$ , o que não permite que o método seja aplicado para a determinação de cloreto nestas amostras.

A bomba de combustão também foi utilizada para a decomposição de combustível e resíduo orgânico.<sup>63</sup> Foram utilizadas 0,5 g de amostra e solução absorvedora composta por  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A determinação de halogênios foi feita por

<sup>100</sup> Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 157-206.

<sup>117</sup> Murillo, M., Carrión, N., Chirinos, J., *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 493-495.

<sup>63</sup> Fung, Y. S., Dao, K. L., *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.



IC com detecção por condutividade, sendo que o pH da fase móvel foi avaliado pela grande influência nos tempos de retenção dos analitos. Um dos principais problemas encontrados na etapa de determinação foi o grande sinal obtido para nitrato, presente como contaminante, causando sobreposição nos sinais dos outros elementos avaliados, principalmente brometo. Foram avaliados três métodos para remoção de nitrogênio da bomba de combustão anteriormente à decomposição, sendo que o mais efetivo foi a utilização de purga de oxigênio a alta pressão (25 atm), onde a remoção de nitrogênio foi de 90%. Para todos os elementos avaliados foram obtidas boas recuperações, entre 90 e 95%.

Posteriormente, os mesmos autores<sup>62</sup> avaliaram a interferência do CO<sub>2</sub> formado durante a combustão na determinação de halogênios por IC e verificaram que a presença deste composto causava aumento na linha base, pela formação de carbonato, impossibilitando a determinação dos analitos em baixas concentrações. Para solucionar o problema, foi utilizada uma coluna de troca iônica para a remoção do carbonato. Foi verificado que um dos maiores problemas relacionados à aplicação da IC para análise de ânions na solução absorvedora obtida pela decomposição por bomba de combustão é o aumento na linha base. Este fato foi observado para a decomposição de óleo lubrificante e amostras com alto teor de carbono, indicando a presença de carbonato em alta concentração, formado pelo CO<sub>2</sub> liberado na combustão. Também foi feita adição dos analitos na solução previamente à decomposição para verificar se a coluna de troca iônica utilizada causaria a remoção dos analitos. Entretanto, foram verificadas recuperações dos ânions da ordem de 96%.

Amostras de óleo lubrificante foram decompostas pela técnica de bomba de combustão por Novic *et al.*<sup>122</sup> Neste trabalho, foi utilizado um sistema de pré-tratamento da amostra após a etapa de combustão, previamente à determinação por IC, onde era feita a neutralização da solução absorvedora obtida antes da determinação para evitar a interferência dos compostos gerados durante a combustão.

Coetzee *et al.*<sup>43</sup> utilizaram água como solução absorvedora e foi verificado que a determinação de cloreto é prejudicada na presença de altas concentrações de nitrato, sulfato e fosfato, que são espécies originalmente presentes em óleos. Para

<sup>62</sup> Fung, Y. S., Dao, K. L., *Anal. Chim. Acta* 334 (1996) 51-56.

<sup>122</sup> Novic, M., Dovzan, A., Pihlar, B., Hudnik, V., *J. Chromatogr. A* 704 (1995) 530-534.

<sup>43</sup> Coetzee, P. P., Taljaard, I., *S. Afr. J. Chem.* 43 (1990) 107-109.

contornar estas interferências foram feitas algumas tentativas como, diminuir a concentração da fase móvel composta por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ , ajuste do pH e utilizar  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  como eluente. Foi verificado que a diminuição na concentração da fase móvel não foi eficiente para eliminar as interferências causadas pela presença de outros ânions. Quando foram utilizados  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  como fase móvel, os comportamentos foram semelhantes e a separação foi eficiente quando estas foram utilizadas em uma concentração de  $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ . Os autores salientaram a importância de evitar o contato desta fase móvel com o ambiente, visto que pode ocorrer absorção do  $\text{CO}_2$  da atmosfera e, conseqüente, formação de carbonato, o que influencia a etapa de eluição.

Outros trabalhos também descrevem a aplicação da bomba de combustão para a decomposição de óleos,<sup>43,84</sup> carvão,<sup>114,118</sup> resíduos sólidos,<sup>46,127</sup> para determinação de halogênios.

#### 2.2.4.3.3. Combustão iniciada por microondas

A combustão iniciada por microondas foi recentemente proposta com o objetivo de associar as vantagens da digestão por via úmida com aquecimento por radiação microondas e da combustão em sistemas fechados, como a bomba de combustão e frasco de oxigênio. A decomposição é feita em atmosfera de oxigênio utilizando a radiação microondas para iniciar a ignição da amostra. Após a combustão, os gases são absorvidos em uma solução apropriada e pode-se utilizar uma etapa de refluxo para assegurar boa recuperação dos analitos.<sup>26</sup> Esta técnica tem sido adaptada em forno de microondas comercial que foi originalmente desenvolvido para ser utilizado em decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação microondas.<sup>59,60</sup>

<sup>43</sup> Coetzee, P. P., Taljaard, I., *S. Afr. J. Chem.* 43 (1990) 107-109.

<sup>84</sup> Kendall, D. S., Schoenwald, S. D., Siao, M., Hendricks, S., *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 12 (1995) 373-380.

<sup>114</sup> Moszynsky, Z. K. A., *J. Appl. Chem.* 5 (1955) 467-470.

<sup>118</sup> Nadkarni, R. A., Pond, D. M., *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.

<sup>46</sup> Cortés-Peña, M. A. et al., *Waste Manage. Res.* 20 (2002) 302-307.

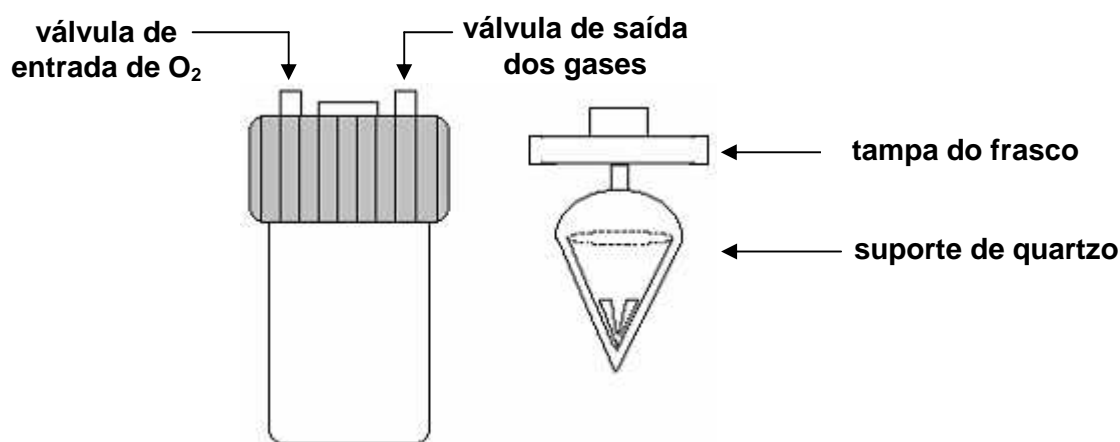
<sup>127</sup> Potter, T. L., *Anal. Chem.* 56 (1984) 2987-2988.

<sup>26</sup> Barin, J. S., Flores, E. M. M., Knapp, G., in: Arruda, M. A. Z. (Ed.), *Trends in sample preparation*, Nova Science, New York, 2006.

<sup>59</sup> Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

<sup>60</sup> Flores, E. M. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

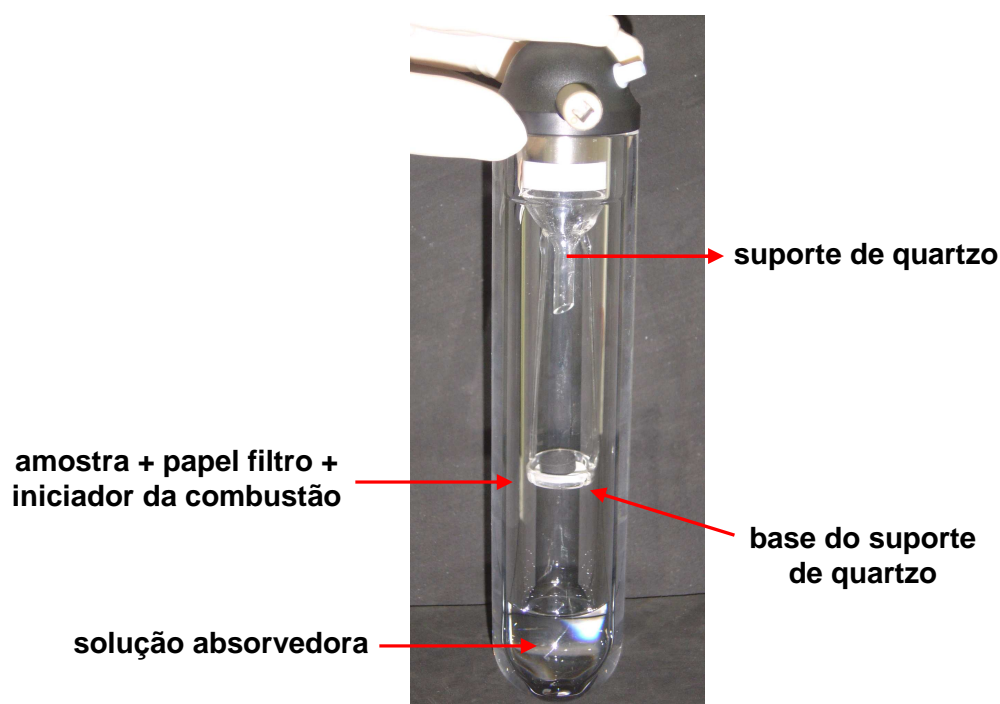
O primeiro trabalho utilizando combustão iniciada por microondas foi desenvolvido por Barin<sup>25</sup> para a determinação de metais em produtos farmacêuticos, onde foi utilizado um forno de microondas para a decomposição das amostras por combustão. Neste trabalho foi desenvolvido um suporte de quartzo (posicionado na tampa do frasco) para a inserção da amostra em cápsulas feitas com papel de cigarro gomado e para auxiliar na proteção da tampa do frasco contra a chama gerada no processo de combustão (Fig. 4). O papel era umedecido com 50  $\mu\text{l}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{l}^{-1}$  para promover a ignição da amostra. A seguir, eram adicionados 5 ml de  $\text{HNO}_3$  no interior do frasco para absorver os produtos gerados na combustão, o suporte de quartzo, juntamente com a amostra e o papel, eram inseridos e o frasco pressurizado com 5 atm de oxigênio. O frasco foi colocado no interior da cavidade do forno de microondas, sendo submetido à radiação por 40 s a uma potência de 800 W. Após a decomposição, vários elementos foram determinados por ICP OES. Os resultados obtidos apresentaram concordância entre 95 e 107% para material de referência certificado, quando foi feita a combustão com refluxo, mostrando a eficiência do sistema de decomposição. O teor de carbono residual foi de, aproximadamente, 0,8%.



**Figura 4.** Sistema de decomposição por combustão iniciada por microondas em sistema fechado desenvolvido por Barin (adaptado de Barin<sup>25</sup>).

<sup>25</sup> Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica, UFSM, Santa Maria/RS, 2003. Dissertação (mestrado).

Posteriormente, outro trabalho utilizando combustão iniciada por microondas foi proposto por Mesko<sup>107,108</sup> para a determinação de Cu e Zn em leite em pó e fígado bovino após a decomposição. Foi desenvolvido um sistema fechado e adaptado em frascos comerciais (Fig. 5), empregados para o preparo de amostras. Foram avaliados três tipos de suportes de quartzo para a inserção da amostra, sendo o mais adequado o que ficava suspenso na parte superior do frasco. Este suporte possui algumas vantagens, quando comparado aos outros modelos estudados, como a presença de ranhuras na base para permitir o melhor contato da amostra com o oxigênio gasoso no interior do frasco de quartzo.



**Figura 5.** Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por microondas (adaptado de Mesko<sup>107</sup>).

A parte superior do suporte possui formato cônico para permitir que a solução absorvedora efetue uma lavagem efetiva da base do suporte além de auxiliar na proteção da tampa do frasco, impedindo que a chama gerada na combustão alcance a tampa do frasco de teflon. As amostras foram prensadas na forma de *pellet* e colocadas sobre um disco de papel posicionado na base do suporte de quartzo,

<sup>107</sup> Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para decomposição de amostras biológicas, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2004. Dissertação (mestrado).

<sup>108</sup> Mesko, M. F., Moraes, D. P., Barin, J. S., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

onde eram adicionados 50 µl de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{l}^{-1}$  que atuava como iniciador da combustão. Após a adição da solução absorvedora no interior do frasco, o sistema era pressurizado a 20 bar com oxigênio e levado ao interior da cavidade do forno de microondas. O tempo necessário para o início da combustão foi de 3 s. A recuperação dos analitos foi entre 95 e 104% para Zn quando empregada somente a combustão ou a combustão com refluxo. Para Cu foram obtidas recuperações entre 93 e 96% para a combustão com refluxo e sem refluxo, respectivamente. O teor de carbono residual foi inferior a 0,4% após a combustão das amostras com etapa de refluxo.

Moraes<sup>112,113</sup> propôs a utilização do sistema de combustão iniciada por microondas para a decomposição de elastômeros, visto que a metodologia oficial empregada não apresentava resultados satisfatórios. As amostras de *nitrile butadiene rubber* (NBR) e *ethylenepropylene-diene monomer* (EPDM) foram prensadas na forma de *pellet* e posicionadas no suporte de quartzo previamente desenvolvido.<sup>107</sup> Após a decomposição, foi determinada a concentração de Al, Fe, Mn, Sr e Zn por ICP OES. Foi utilizado  $\text{HNO}_3$  diluído (4 mol  $\text{l}^{-1}$ ) ou concentrado como solução absorvedora e foram obtidas recuperações entre 97 e 101% para todos os elementos estudados, utilizando uma etapa de refluxo. Quando o procedimento de digestão por via seca (recomendado pela ASTM para a decomposição de elastômeros para determinação de metais) foi empregado, foram obtidas recuperações de 14, 37, 72 e 37% para Al, Fe, Mn e Sr, respectivamente. Somente para Zn é que foi encontrada uma recuperação quantitativa. O teor de carbono residual foi inferior a 0,5%, mostrando a eficiência do procedimento de decomposição.

<sup>112</sup> Moraes, D. P., Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por microondas em sistema fechado, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2006. Dissertação (mestrado).

<sup>113</sup> Moraes, D. P. et al., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

<sup>107</sup> Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para decomposição de amostras biológicas, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2004. Dissertação (mestrado).

## 2.3. TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO

Para a determinação de não-metals em amostras de petróleo e derivados, diversas técnicas analíticas podem ser empregadas, como ICP OES,<sup>35,90</sup> espectrometria de fluorescência de raios-X,<sup>85,151</sup> NAA<sup>1,48</sup> e ICP-MS.<sup>38,78</sup>

### 2.3.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X

Esta técnica é baseada na utilização de um feixe de radiação policromática, no comprimento de onda dos raios-X, que tem a função excitar elétrons presentes na amostra. Atualmente, a maioria dos espectrômetros de raios-X utilizam cristais para selecionar um feixe estreito da radiação policromática.<sup>109a</sup> Um dos principais problemas desta técnica é que a sensibilidade diminui com o número atômico do elemento e algumas vezes podem ser verificados problemas na etapa de calibração. Para a determinação de cloreto, a concentração mínima que pode ser detectada é de, aproximadamente,  $20 \mu\text{g g}^{-1}$ .<sup>151</sup>

### 2.3.2. Titrimetria

Para a determinação de cloretos por titrimetria existem três métodos já fundamentados, o método de Mohr, Volhard e Fajans. O método de Mohr é o mais utilizado para a determinação de cloreto e é baseado na reação do cloreto com a prata. Após o consumo de cloreto, a prata reage com o dicromato adicionado na forma de dicromato de potássio, formando um precipitado amarelo que é o indicador do ponto final da titulação. Este método é sujeito a erros devido, principalmente, ao pH da solução, sendo que este deve estar na faixa entre 6,5 e 9. Em solução ácida, ocorre conversão do dicromato a cromato e, o produto de solubilidade do cromato de

<sup>35</sup> Borszéli, J., Knapp, G., Halmos, P., Bartha, L., *Mikrochim. Acta* 108 (1992) 157-161.

<sup>90</sup> Krengel-Rothensee, K., Richter, U., Heitland, P., *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.

<sup>85</sup> Khan, Z. H., Al-Assi, S. H., Madouh, H. A., Al-Muhareb, E., *Fuel Sci. Techn. Int.*, 12 (1994) 1413-1424.

<sup>151</sup> Yao, T. C., Porsche, F. W., *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.

<sup>1</sup> Adeyemo, D. J., Umar, I. M., Funtua, I. I., Thomas, S. A., Agbaji, E. B., *Instrum. Sci. Technol.* 32 (2004) 681-687.

<sup>48</sup> Crafford, A. M., Robertson, J. D., Crane, S. B., Spate, V. L., *Abstr. Paper Am. Chem. Soc.* 228 (2004) U9-U9 part 2.

<sup>38</sup> Bu, Xiaodong, Wang, T., Hall, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.

<sup>78</sup> Howard, M. E., Vocke Jr., R. D., *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1423-1427.

<sup>109</sup> Mester, Z., Sturgeon, R., Wilson & Wilson's, Ottawa, 2003; a 176-178, b193-233, c 683-721.

<sup>151</sup> Yao, T. C., Porsche, F. W., *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.

prata pode não ser excedido. Em soluções alcalinas pode ocorrer a precipitação do hidróxido de prata.<sup>72,81a</sup> A titulação pelo método de Mohr ou pelo método do indicador de adsorção, pode ser usada para a determinação de cloreto em soluções neutras com solução padrão de nitrato de prata.

O método de Volhard é baseado na titulação do excesso de nitrato de prata adicionado à solução amostra onde é feita a determinação do nitrato de prata residual por titulação com solução padrão de tiocianato. Como o cloreto de prata é mais solúvel que o tiocianato de prata, é necessário remover, por filtração, o precipitado formado de cloreto de prata para evitar que o tiocianato reaja com o precipitado de cloreto de prata.<sup>72,81a</sup>

A titulação de Fajans utiliza um indicador de adsorção para a detecção do ponto final. Quando a prata é adicionada, há um excesso de íons cloreto em solução antes do ponto de equivalência. Alguns íons são adsorvidos seletivamente na superfície do AgCl, conferindo uma carga negativa ao precipitado. Após o ponto de equivalência, há um excesso de íons prata e a adsorção destes íons no precipitado cria cargas positivas. A mudança de carga negativa para positiva ocorre no ponto de equivalência.<sup>72,81a</sup>

Estas técnicas de determinação de cloreto são limitantes quando a concentração deste é baixa, visto que o limite de detecção técnica é de, aproximadamente, 2 mg l<sup>-1</sup> em solução.

### 2.3.3. Coulometria

A coulometria é uma técnica analítica baseada na medida do número de elétrons necessários para completar uma reação química. É uma aplicação da eletrólise e pode ser expressa como uma reação que ocorre em um eletrodo e é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade (carga elétrica) que passa pelo eletrodo. A exigência fundamental de uma análise coulométrica é que a reação deve ocorrer com eficiência de 100%, de modo que a quantidade da substância que reage possa ser expressa mediante a lei de Faraday, a partir da quantidade de eletricidade medida (coulombs) que circula no meio eletrolítico.<sup>81a</sup>

<sup>72</sup> Harris, D. C., 6ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2003, 138-139.

<sup>81</sup> Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J., Denney, R. C., 5ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 1992; a 279-293, b 430-433.

Nas titulações coulométricas, o reagente ao invés de ser adicionado como na titrimetria, é gerado eletricamente e, sua quantidade é calculada pelo conhecimento da corrente e do tempo de formação. As exigências deste método são que, além dos 100% de eficiência, o reagente deve reagir estequiometricamente com a substância titulada. Em virtude do alto grau de exatidão e pequena quantidade de eletricidade, o método tem uma elevada sensibilidade.<sup>81a</sup>

Atualmente, existe disponível comercialmente um equipamento para a determinação de cloreto em amostras petroquímicas baseada na coulometria. Embora esta técnica seja bastante sensível, pode ser limitada pela etapa de combustão da amostra, que é feita previamente à determinação em um tubo de quartzo, posicionado dentro do equipamento. A amostra é colocada em um tubo de combustão à 1000 °C, na presença de oxigênio, levando à conversão do cloreto orgânico em HCl, que é determinado por coulometria.<sup>75,140</sup>

#### **2.3.4. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)**

A análise de petróleo e derivados pode ser feita pela simples diluição da amostra em um solvente e introduzidas diretamente nos espectrômetros. Um dos problemas deste procedimento é a instabilidade do plasma frente ao solvente utilizado, podendo ser resolvido pelo aumento na vazão do gás nebulizador e adição de oxigênio. A técnica de ICP-MS é bastante atrativa para a determinação de vários elementos, pela elevada sensibilidade e capacidade multielementar. Entretanto, existem vários problemas associados a esta técnica, como resfriamento do plasma pela adição de solvente e interferências causadas, principalmente, pelo carbono.<sup>34</sup> Uma atenção maior deve ser dada para a determinação de não-metals por esta técnica, principalmente halogênios, pelas sérias interferências espectrais causadas. A principal interferência poliatômica na determinação de cloreto ( $^{37}\text{Cl}^+$ ) é a formação de  $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ .<sup>38</sup> Adicionalmente, o alto potencial de ionização dos halogênios, quando

<sup>81</sup> Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J., Denney, R. C., 5ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 1992; a 279-293, b 430-433.

<sup>75</sup> Hernandez, H. A., AnalytikJena, Alemanha, 2005. Disponível em [www.analytik-jena.de](http://www.analytik-jena.de), acessado em 04/2007.

<sup>140</sup> Strateffeffen, T., AnalytikJena, Alemanha, 2005. Disponível em [www.analytik-jena.de](http://www.analytik-jena.de), acessado em 04/2007.

<sup>34</sup> Bettinelli, M., Spezia, S., Bizzarri, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 555-560.

<sup>38</sup> Bu, Xiaodong, Wang, T., Hall, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.



comparado aos outros elementos, torna a técnica menos sensível para a determinação destes elementos.<sup>79</sup> A determinação de halogênios para ambas as técnicas é afetada, principalmente, por perdas de sinal do analito devido à etapa de nebulização da amostra. O ácido é responsável pela modificação de algumas propriedades físicas, como densidade, viscosidade, tensão superficial e volatilidade. De forma geral, ocorre perda do analito no caminho de formação do aerossol (nebulização da amostra) em direção ao plasma.<sup>145</sup> Por isto, é extremamente importante a escolha do solvente adequado.

Alguns autores<sup>38</sup> avaliaram o efeito de memória causado por HNO<sub>3</sub> 5 e 20%, água e NH<sub>4</sub>OH 5%. Estes experimentos foram feitos através da medida e monitoramento constante da intensidade do sinal enquanto era aspirada uma solução branco, após aspirar várias soluções de referência contendo halogênios. Foi verificado efeito de memória mais significativo para Cl na presença de HNO<sub>3</sub> 20% do que para os outros halogênios investigados (F, Br e I), mesmo após 10 min de lavagem. Neste caso, o sinal obtido era 30% superior ao sinal original da solução de referência utilizada. Entretanto, quando foi utilizado NH<sub>4</sub>OH 5% o sinal obtido foi superior em 0,1% ao sinal original, após 2 minutos de lavagem e para água o sinal obtido foi 5% superior ao original.

Algumas soluções alcalinas, como carbonato de sódio, por exemplo, também podem causar interferências na determinação de elementos por ICP-MS e ICP OES. Este fato é, comumente, verificado pela presença de sódio no plasma. Quando um elemento de baixo potencial de ionização (Na com 5,1 eV) está presente na matriz da amostra ocorre um aumento na densidade de elétrons na região central do plasma. Desta forma, ocorre redução do sinal analítico de elementos com potencial de ionização mais elevado.<sup>98</sup>

O carbono presente na amostra também pode causar problemas na determinação por ICP-MS. Este elemento causa um aumento no sinal que varia de acordo com o potencial de ionização e razão m/z do elemento a ser determinado. Um dos mecanismos propostos, envolvendo a presença de carbono na amostra, sugere que ocorra uma reação de transferência de carga entre as espécies de carbono carregadas positivamente e os íons M<sup>+</sup> presentes no canal central do plasma. Para que essa transferência de carga ocorra, é necessário que as espécies

<sup>79</sup> Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., Blackie Academic & Professional, 1992, p.17.

<sup>145</sup> Todolí, J. L., Mermet, J. M., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.

<sup>38</sup> Bu, Xiaodong, Wang, T., Hall, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.

<sup>98</sup> Liu, S.; Beauchemin, D., *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 319-325.

de carbono possuam um potencial de ionização mais elevado que o íon  $M^+$  a ser determinado. Portanto, o carbono presente na amostra pode causar aumento no sinal analítico, levando a uma interferência não espectral.<sup>3,111</sup>

### 2.3.5. Cromatografia de íons

Entre os métodos modernos, 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 utilizando cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC).<sup>110</sup>

Esta técnica é baseada em um 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 à uma matriz polimérica, como sílica ou copolímero do tipo poliestireno-divinilbenzeno. A fase móvel também contém espécies iônicas ocorrendo, desta forma, 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.<sup>110</sup>

Os trocadores utilizados podem ser classificados em fortes, médios e fracos, dependendo do grupo funcional ligado à matriz polimérica. Os trocadores iônicos fortes são aqueles que se ionizam completamente em uma ampla faixa de pH, como grupo sulfônico e amônio quaternário. O grau de dissociação dos trocadores iônicos fracos e médios é dependente do pH e, desta forma, a capacidade destes trocadores varia em função do pH. Pode-se citar como exemplo, o grupo carboxílico e poliamina.<sup>44</sup>

Esta técnica permite que a condutância elétrica seja usada para a detecção e determinação quantitativa dos íons em solução, após a separação. Em virtude da

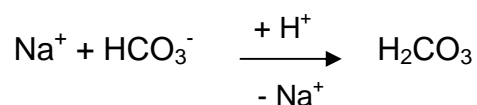
<sup>3</sup> Allah, P., *Anal. Chem.* 63 (1991) 1497-1498.

<sup>111</sup> Montaser, A., John Wiley & Sons, New York, 1998.

<sup>110</sup> Meyer, V. R., John Wiley & Sons, Saint Gallen, 1998.

<sup>44</sup> Collins, C. H., Braga, G. L., Bonato, P. S., *Fundamentos de Cromatografia*, Ed. UNICAMP, Campinas, 2006, 103-105.

condutância elétrica ser uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução, o detector por condutividade tem a capacidade de monitorar todas as espécies iônicas. O problema que ocorre na aplicação da condutância elétrica para quantificar as espécies iônicas eluídas pode ser causado pela alta condutividade dos íons presentes na fase móvel, principalmente devido ao íon sódio, impossibilitando a quantificação de outros íons. Este problema é superado com o uso de um supressor do eluente, posicionado após a coluna de separação, onde ocorre a conversão dos íons do eluente em espécies que contribuam para uma condutância baixa ou nula.<sup>44</sup> De uma forma geral, o processo de supressão química pode ser explicado pelas seguintes reações:



O ácido carbônico, resultante da troca catiônica, é fracamente dissociado, possuindo uma baixa condutividade (sinal de condutividade da linha base é menos significativo). Desta forma, a sensibilidade, para a determinação de ânions, pode ser aumentada significativamente, em um fator de 10 vezes ou superior, quando são utilizados supressores.<sup>110</sup>

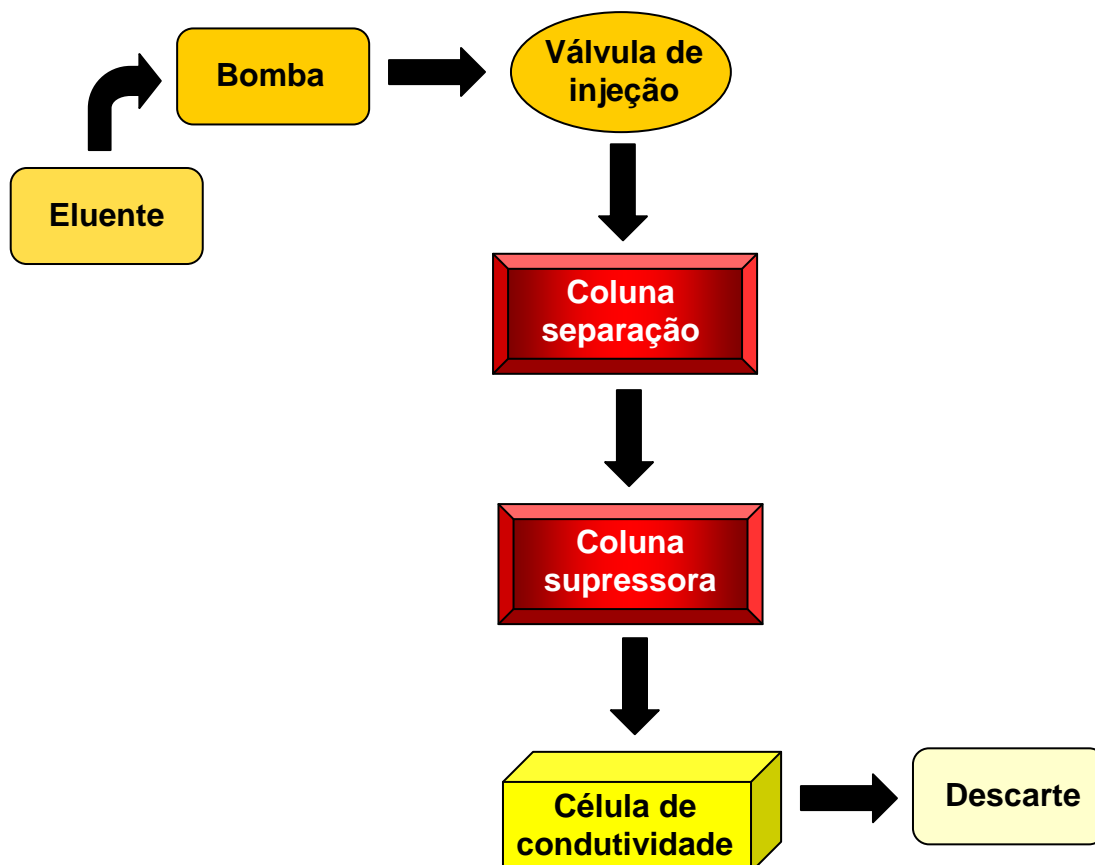
A Fig. 6 mostra as principais partes constituintes de um cromatógrafo de íons.<sup>81a,133</sup>

<sup>44</sup> Collins, C. H., Braga, G. L., Bonato, P. S., Fundamentos de Cromatografia, Ed. UNICAMP, Campinas, 2006, 103-105.

<sup>110</sup> Meyer, V. R., John Wiley & Sons, Saint Gallen, 1998.

<sup>81</sup> Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J., Denney, R. C., 5ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 1992; a 279-293, b 430-433.

<sup>133</sup> Saari-Nordhaus, R., Junior, J. M. A., *J. Chromatogr. A* 956 (2002) 15-22.



**Figura 6.** Principais etapas envolvidas na análise por cromatografia de íons.

A determinação de ânions em soluções com matriz de ácidos concentrados utilizando a IC é, ainda, um desafio. Atualmente, é difícil estabelecer uma técnica analítica capaz de determinar elementos neste tipo de matriz com baixos limites de detecção. Normalmente, para a determinação por IC deve ser feita a remoção da matriz, caso contrário podem ocorrer interferências resultando em perda na eficiência e sobreposição de sinais. Este problema pode ser amenizado pela diluição da amostra ou pela utilização de sistemas que permitem um pré-tratamento da e remoção da matriz como, por exemplo, a utilização de uma coluna de troca iônica anterior à coluna de separação.<sup>134</sup>

Para eliminar a interferência causada por nitrato na determinação de cloreto, Schmidt *et al.*<sup>134</sup> utilizaram dois sistemas cromatográficos em linha. O primeiro sistema era utilizado para pré-separação dos analitos da matriz, sendo concentrados na coluna com capacidade para 22  $\mu\text{mol}$  de ácido nítrico por medida. O segundo sistema era utilizado como sistema de detecção, permitindo elevada sensibilidade

<sup>134</sup> Schmidt, N., Biesaga, M., Seubert, A., *Microchim. Acta* 146 (2004) 119-128.

para a determinação de cloreto, sulfato e fosfato. Foram obtidas recuperações entre 80 e 100% para fosfato e 100% para sulfato e cloreto. Para este último, o limite de detecção em ácido nítrico concentrado foi de 0,1 mg l<sup>-1</sup>.

Em outro trabalho,<sup>83</sup> foi utilizada uma coluna capaz de suportar altas concentrações de nitrato e reter eficientemente este ânion. Foi injetado um volume de 1 µl de amostra contendo 0,7% de HNO<sub>3</sub> para minimizar a interferência causada pelo nitrato. Também foram feitos testes de recuperação para cloreto, fosfato e sulfato em HNO<sub>3</sub> a 0,7%, obtendo recuperações entre 86 e 109%. Para cloreto, o limite de detecção encontrado, em HNO<sub>3</sub> 0,7%, foi de 41 µg l<sup>-1</sup>. Quando a concentração de ácido nítrico era superior a 0,7%, o tempo de análise era, significativamente, aumentado pelo tempo necessário para eluir todo o nitrato presente na coluna.

#### **2.4. DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO E DERIVADOS POR METODOLOGIAS INDICADAS POR NORMAS OFICIAIS**

Para a determinação de cloreto em petróleos e derivados existem algumas normas oficiais recomendadas pela ASTM. Para a determinação de cloreto, na forma de NaCl, em petróleo existem dois métodos oficiais.<sup>12,21</sup> A norma mais utilizada é a ASTM D 6470,<sup>21</sup> onde é feita uma extração do sal presente no óleo com solvente orgânico e água. Este método pode ser aplicado para petróleo, resíduos e óleo combustível. Neste método é utilizada uma massa de, aproximadamente, 40 g de petróleo previamente solubilizado com 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 resfriamento, é feita a adição de água. Posteriormente, a solução é novamente aquecida por mais 15 min. Passado este tempo, ocorre a separação de fases, sendo a fase aquosa recolhida através de um dreno no balão de aquecimento.<sup>21</sup> Após a separação de fases, é retirada uma alíquota de 50 ml da fase aquosa e é feita a adição de HNO<sub>3</sub>. Posteriormente, a concentração de cloreto é determinada por titulação potenciométrica. O limite de detecção da técnica é de 2 mg l<sup>-1</sup>.

<sup>83</sup> Kaiser, E., Rohrer, J. S., Jensen, D., *J. Chromatogr. A* 920 (2001) 127-133.

<sup>12</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 3230-99, 2004.

<sup>21</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 6470-99, 2004.

A outra norma recomendada para a determinação de cloreto em petróleo, mede a condutividade do óleo que está relacionada à 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, no máximo, de 3 °C da temperatura verificada durante a realização da curva de calibração. Nesta metodologia, é utilizado um volume de 10 ml de petróleo, previamente dissolvido em 15 ml de xileno, para a determinação da condutividade.<sup>12</sup>

A determinação de cloreto orgânico em petróleo pode ser feita utilizando destilação para obtenção de nafta e posterior determinação de cloreto por microcoulometria. É feita a destilação do petróleo à 204 °C para a obtenção da nafta e esta é lavada, sucessivamente, para a remoção de cloreto inorgânico.<sup>15</sup> Dependendo da concentração de cloreto presente na amostra, podem ser aplicados diferentes métodos de determinação, como titulação potenciométrica e microcoulometria. Utilizando esta técnica de determinação, há outra norma disponível para a determinação de cloreto em hidrocarbonetos aromáticos, utilizando um tubo de combustão.<sup>19</sup> Para a determinação de cloreto em óleo lubrificante, diesel e querosene é recomendado o uso de outras normas onde a concentração é superior a 1000 mg l<sup>-1</sup>. No método da bomba de combustão, é utilizado Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como solução absorvedora.<sup>17,22</sup>

Atualmente, não existem normas técnicas oficiais que descrevem a determinação de cloreto em coque. Entretanto, algumas normas são encontradas na literatura para a determinação de metais em coque.<sup>16,18,20</sup>

A norma D 5056<sup>16</sup> descreve o procedimento para a determinação de Al, Ca, Fe, Ni, Si, Na e V em coque por F AAS após o preparo adequado da amostra. Nesta etapa, a amostra de coque, previamente seca em estufa à 110 °C, é pesada (aproximadamente 10 g) em um cadinho de platina, previamente lavado com HCl 5% (v/v). A amostra é aquecida em forno mufla à 525 °C até a matéria carbonácea ser removida. Posteriormente, a cinza obtida é dissolvida em tetraborato de lítio e, novamente, aquecida até a fusão completa. A solução resultante é transferida para um balão volumétrico e aferida à 100 ml com água. Para a determinação por F AAS,

<sup>12</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 3230-99, 2004.

<sup>15</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 4929-04, 2004.

<sup>19</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 5808-03, 2003.

<sup>17</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 5384-95, 2000.

<sup>22</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 808-05, 2005.

<sup>16</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 5056-02, 2002.

<sup>18</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 5600-98, 2003.

<sup>20</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 6376-99, 1999.

é feita uma diluição da solução obtida anteriormente com uma solução de tetraborato de lítio. Esta solução é preparada utilizando tetraborato de lítio, previamente aquecido à 950 °C por 10 min, e posterior dissolução em HCl 20% (v/v). A solução resultante é aquecida, e logo após é adicionado um volume de 100 ml de água, 400 ml de solução de cloreto de lantânio, é feita a aferição para 2000 ml e então, a solução passa por uma etapa de filtração.<sup>16</sup>

Quando a determinação de metais é feita por ICP OES, o procedimento de preparo da amostra de coque é semelhante à norma descrita anteriormente. Entretanto, para a determinação de metais por ICP OES, 5 g da amostra de coque são aquecidos em forno mufla à 700 °C, a cinza obtida é dissolvida em borato de lítio e a mistura obtida é, novamente, aquecida à 1000 °C. A solução resultante é aquecida, juntamente com HCl 20% (v/v) e após é transferida para um balão volumétrico de 100 ml. Posteriormente, é feita uma mistura da solução obtida anteriormente com uma solução preparada a partir de borato de lítio. Esta solução é preparada utilizando borato de lítio, previamente aquecido à 1000 °C por 5 min, e posterior dissolução em HCl 20% (v/v). Novamente, a solução resultante é aquecida, é feita a aferição para 2000 ml e então, a solução passa por uma etapa de filtração.<sup>18</sup>

A norma D 6376<sup>20</sup> descreve a determinação de enxofre e metais em coque *in natura* e em coque calcinado, utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X. Neste procedimento, não é necessário realizar uma etapa prévia de decomposição da amostra anteriormente à análise. Somente é feito um *pellet* da amostra, previamente seca e homogeneizada.

---

<sup>16</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 5056-02, 2002.

<sup>18</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 5600-98, 2003.

<sup>20</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 6376-99, 1999.

## MATERIAIS E MÉTODOS

---

*Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, reagentes, materiais e amostras utilizados neste trabalho. Estão descritos os procedimentos relacionados ao preparo e caracterização das amostras, bem como os procedimentos de decomposição utilizados.*

*Adicionalmente, serão mostrados os parâmetros avaliados para verificar a eficiência do sistema de decomposição por combustão iniciada por microondas para posterior determinação de cloreto. Também serão descritas as técnicas utilizadas para a determinação de cloreto nas amostras após a decomposição.*



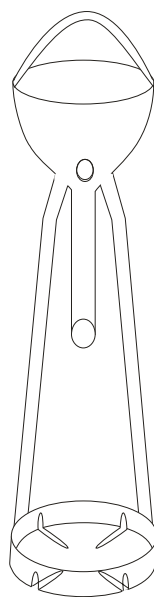
### 3.1. INSTRUMENTAÇÃO

A decomposição das amostras por combustão e por via úmida foi feita em um sistema pressurizado com aquecimento por radiação microondas Multiwave 3000<sup>®</sup> (Fig. 7, Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, <http://www.anton-paar.com>, Áustria). Para o procedimento de extração de cloreto com água utilizando aquecimento por radiação microondas também foi utilizado o mesmo equipamento. O sistema é equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade para 80 ml. As condições máximas de operação para a temperatura, pressão e potência são de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. O sistema utilizado possui sensores de temperatura e pressão, permitindo a medição destes parâmetros em tempo real.



**Figura 7.** Forno de microondas comercial e frascos de quartzo utilizados para a decomposição das amostras por via úmida e combustão.

Na decomposição utilizando combustão iniciada por microondas, foi utilizado um suporte de quartzo (Fig. 8) que é inserido no interior do frasco. Este suporte apresenta 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, na forma de comprimido ou envolvida por polietileno, foi colocada sobre o papel filtro posicionado na base do suporte de quartzo, conforme mostra a Fig. 9.



**Figura 8.** Suporte de quartzo utilizado na decomposição por MIC.



**Figura 9.** Amostra de petróleo extrapesado envolvida em polietileno e posicionada na base do suporte de quartzo utilizado.

As determinações de cloreto foram feitas por cromatografia de íons, utilizando um cromatógrafo com detector por condutividade (modelo 819 IC detector, Metrohm, <http://www.metrohm.com>, Suíça). 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  $\mu\text{m}$ ), onde foi utilizada uma

alça de amostragem de 100 µl e um amostrador automático com capacidade para 36 amostras (modelo 813 Compact Autosampler, Metrohm). Foi utilizada uma coluna de troca aniônica 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 coluna-guarda 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<sup>-1</sup>. O ajuste prévio do pH das amostras foi feito através da adição de soluções de NaOH, com auxílio de um potenciômetro digital (modelo 781 pH/Ion Meter, Metrohm), com resolução de 0,01 unidades de pH. Para as determinações foi utilizado um eletrodo de vidro combinado (modelo 6.0258.010, Metrohm) com sensor de temperatura.

Para fins de comparação, as determinações de cloreto também foram feitas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Spectro (modelo Ciros CCD, <http://www.spectro.com>, Alemanha) com vista axial, utilizando a linha de emissão do cloreto em 134,724 nm. O espectrômetro foi equipado com uma câmara de nebulização de duplo passo (tipo *Scott*), nebulizador de fluxo cruzado (*cross flow*) e uma tocha com tubo injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, <http://whitemartins.com.br>, Brasil). Este equipamento também foi utilizado para a determinação de níquel, vanádio e enxofre após a etapa de decomposição por via úmida das amostras.

Para a determinação do teor de água foi utilizado um titulador automático (modelo 836 Titrand, Metrohm) equipado com módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm) e eletrodo de platina (modelo 8.109.1306, Metrohm).

Outros equipamentos também foram utilizados: aquecedor e agitador magnético (Velp Científica, modelo ARE, <http://www.instrulab.com.br>, Brasil), balança digital Shimadzu, com resolução de 0,0001 g e capacidade de 220 g (modelo AY 220, <http://www.shimadzu.com>, Japão), estufa convencional com circulação de ar Nova Ética (modelo 400/2ND, <http://www.novaetica.com.br>, Brasil), prensa de aço Specac (modelo Hydraulic Press 15 ton, <http://www.specac.com>, Inglaterra), pirômetro óptico Ircon (modelo Ultimax 20 Infrared Thermometer, <http://ircon.com>, EUA). Foi utilizado um banho de ultra-som Odontobrás (modelo Ultrasonic Cleaner 1440D - Série Evolution, <http://www.odontobras.com>, Brasil) com

potência de 100 W e frequência de 40 kHz. Este equipamento foi utilizado para a descontaminação de diversos materiais utilizados e, posteriormente, estes foram secos em capela de fluxo laminar (Veco do Brasil, modelo CFLH 12, <http://www.veco.com.br>, Brasil).

### 3.2. REAGENTES

A água utilizada foi destilada, deionizada em coluna de troca iônica e, adicionalmente, purificada em um sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, <http://www.millipore.com>, EUA), com resistividade final de 18,2 MΩ cm. O ácido nítrico (Merck, <http://www.merck.de>, Alemanha) utilizado foi bidestilado em sistema de sub-ebulição Milestone (modelo duoPUR<sup>®</sup> 2.01E, <http://www.milestonesci.com>, Itália). Ácido sulfúrico p.a. (98%, 1,84 kg l<sup>-1</sup>, Synth, <http://www.miracula.com.br>, Brasil) também foi utilizado.

A solução estoque de cloreto foi preparada através da dissolução de NaCl p.a. (Merck) em água purificada. As soluções de referência de cloreto foram feitas a partir da diluição da solução estoque de cloreto na faixa de concentração de 10 a 2500 µg l<sup>-1</sup>. As soluções de referência para a determinação de níquel e vanádio foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque multielementar SCP33MS (PlasmaCAL ICP-AES & ICP-MS Standard, SCP Science, <http://www.scpscience.com>, Canadá) a 10 mg l<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5% (v/v), na faixa de concentração de 5 a 100 µg l<sup>-1</sup>. As soluções de referência de enxofre foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque a 1000 mg l<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5% (v/v) (Spex CertiPrep<sup>®</sup>, <http://www.spexcsp.com>, USA), na faixa de concentração de 1 a 10 mg l<sup>-1</sup>.

A fase móvel foi preparada a partir da dissolução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> p.a. (Merck) e NaHCO<sub>3</sub> p.a. (Merck) em água, sendo que a concentração da fase móvel foi de 3,2 mmol l<sup>-1</sup> e 1 mmol l<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, respectivamente. A coluna supressora foi regenerada periodicamente com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mmol l<sup>-1</sup> em água. O ajuste do pH foi feito utilizando soluções de NaOH (Merck) e HNO<sub>3</sub> (Merck). Para a calibração do potenciômetro foram utilizadas soluções tampão de pH (CertiPUR<sup>®</sup>, Merck) com valores de pH 4,00 ± 0,02 (20 °C) e 7,00 ± 0,02 (20 °C).

Para o preparo das diferentes soluções absorvedoras estudadas, foram utilizadas soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Merck),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p.a. (Merck) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Vetec) em água, em diferentes concentrações. A solução de nitrato de amônio  $6 \text{ mol l}^{-1}$ , utilizado como iniciador da combustão, foi preparada a partir da dissolução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (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 avaliar a etapa de descontaminação de alguns materiais, foi utilizado álcool etílico absoluto p.a. (Vetec).

Para a determinação do teor de água foram utilizados solventes, como tolueno p.a. (Vetec), metanol p.a. (Vetec). Também foi utilizado o reagente Hydranal<sup>®</sup> (Composite 5, Sigma-Aldrich) como titulante na titulação de Karl Fischer.

### 3.3. MATERIAIS DIVERSOS

A vidraria utilizada e outros materiais comuns de laboratório foram descontaminados por imersão em  $\text{HNO}_3$  5% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e, posteriormente, lavados com água.

O polietileno, utilizado como invólucro da amostra, adquirido em estabelecimento comercial, passou por uma etapa de descontaminação com álcool etílico e com  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) para verificar qual o procedimento de descontaminação seria mais adequado para a remoção de cloreto.

O papel filtro Schleicher & Schüll (n.º 5891, 90 mm de diâmetro, Alemanha) utilizado na base do suporte do sistema de combustão também foi descontaminado pelos mesmos procedimentos citados anteriormente. Para a confecção dos invólucros para a amostra de petróleo também foram avaliados outros materiais como Parafilm M<sup>®</sup>, cápsulas de policarbonato e cápsulas de metilcelulose, sendo que todos também passaram por uma etapa prévia de descontaminação.

Para a avaliação da etapa de descontaminação, foi feita a decomposição do polietileno e do papel filtro em sistema fechado, assistido por microondas, antes e após a descontaminação do material para a determinação de cloreto. Para isto, foram pesados, aproximadamente, 500 mg de cada material nos copos de quartzo e foram adicionados 6 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado. Os programas de aquecimento do

forno de microondas, para o polietileno e papel filtro, estão mostrados na Tabela 5, respectivamente.

**Tabela 5.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do polietileno e de papel filtro.

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min	Exaustão
Polietileno				
1	500	5	5	Fan 1
2	1000	15	10	Fan 1
3	0		20	Fan 2*
Papel filtro				
1	1000	10	10	Fan 1
2	0		20	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s<sup>-1</sup>, temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar;

\* etapa de resfriamento.

### 3.4. MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Em vista da dificuldade de aquisição de materiais de referência certificados para cloreto, a avaliação da exatidão das medições e da eficiência do método de preparo de amostra proposto foi feita baseando-se em ensaios de recuperação como forma de validação do procedimento para as amostras de petróleo e resíduo de vácuo. Para a amostra de coque, foi utilizado o CRM de coque de carvão (BCR 181 - *Coking coal*) e outros CRMs com matrizes similares (carvão). O CRM de coque de carvão possui concentração de cloreto certificada de 1380 ± 50 µg g<sup>-1</sup>. Este elemento foi determinado por IC e titrimetria após diferentes métodos de preparo de amostra, como decomposição por via úmida utilizando ácido nítrico e ácido fluorídrico (a baixas temperaturas), decomposição em bomba sob pressão, decomposição por fusão e combustão. Adicionalmente, a determinação de cloreto foi feita por NAA.

Os CRMs de carvão utilizados, NIST 1632b (*Trace elements in coal - bituminous*) e NIST 1632c (*Trace elements in coal - bituminous*), possuem

concentração de cloreto informada de  $1260 \mu\text{g g}^{-1}$  e certificada de  $1139 \pm 41 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

Para a determinação do teor de água na amostra de petróleo extrapesado, foi utilizado o titulante Hydranal<sup>®</sup> Composite 5 que possui concentração informada de  $5 \text{ mg H}_2\text{O ml}^{-1}$ .

### 3.5. AMOSTRAS

As amostras de petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo (RV) foram fornecidas pela Gerência de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos (TPAP) do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES).

O petróleo extrapesado utilizado é uma emulsão contendo, aproximadamente, 10% de água. Esta amostra é proveniente da Bacia do Espírito Santo (ES), e possui algumas características, conforme mostrado na Tabela 6.

**Tabela 6.** Principais propriedades do petróleo extrapesado utilizado.

Propriedade	Valor informado*
Densidade ( $^{\circ}\text{API}$ )	11,1
Viscosidade à $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	871,6
Número de acidez total, $\text{mg KOH g}^{-1}$	3,35
N total, $\mu\text{g g}^{-1}$	3000
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$	31
V, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 5
S, $\mu\text{g g}^{-1}$	5250
Ponto inicial de ebulição (PIE), $^{\circ}\text{C}$	199,5
NaCl, %	0,011
Água e sedimentos (BSW)	14

\* Valores informados pela TPAP – CENPES.

### 3.5.1. Preparo das amostras e avaliação da homogeneidade

Em função das amostras estudadas apresentarem características diferentes, não foi possível um procedimento único para seu manuseio. Assim, diferentes formas de pré-tratamento foram empregadas, como descrito a seguir.

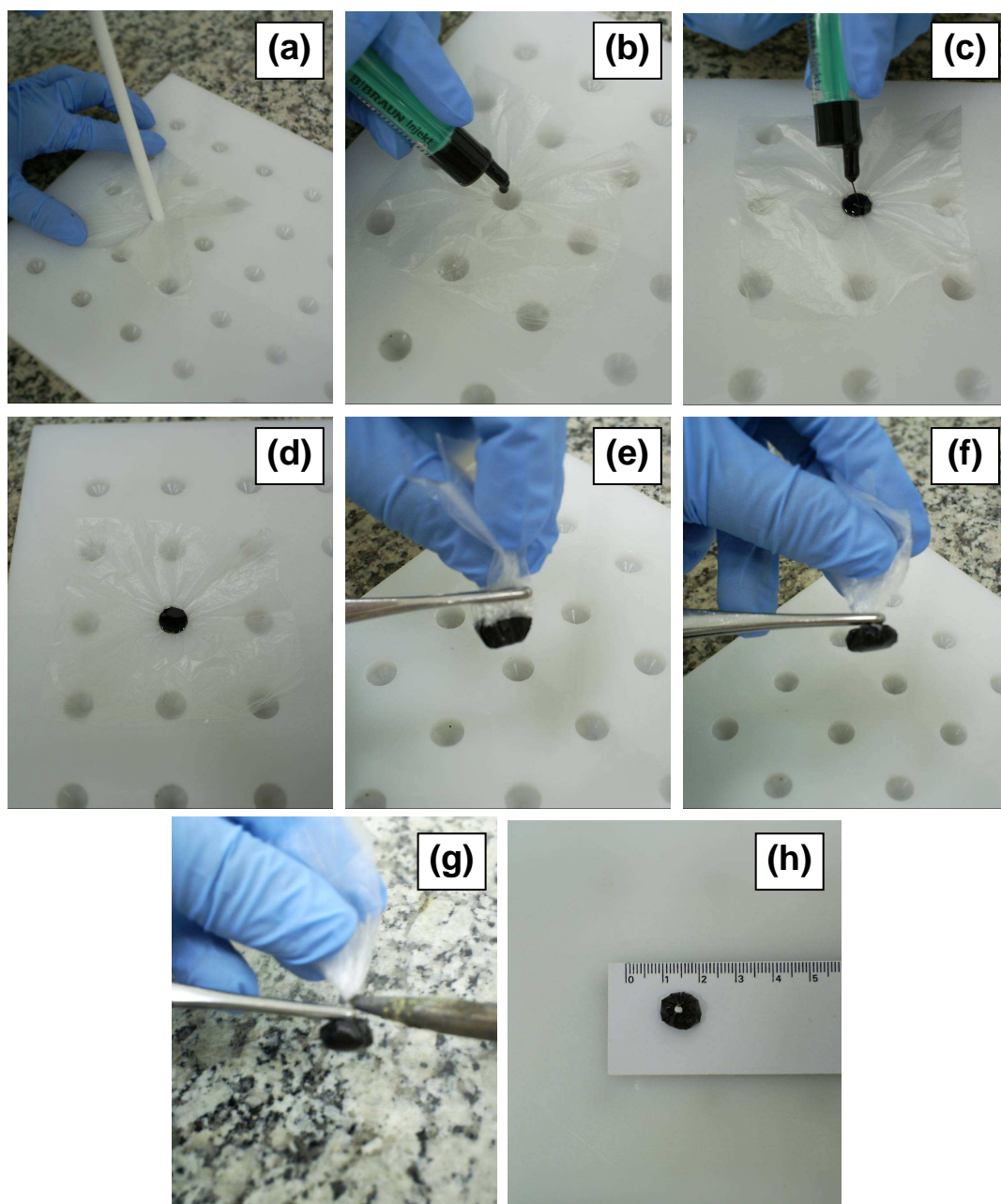
A amostra de petróleo foi aquecida em estufa, a 80 °C e agitada mecanicamente para homogeneização durante 30 min. Foi feita uma modificação na estufa para que a amostra fosse aquecida e agitada, simultaneamente, conforme mostrado na Fig. 10.



**Figura 10.** Sistema de agitação e aquecimento utilizado.

Para a formação do invólucro da amostra de petróleo extrapesado, o filme de polietileno (com dimensões de 8 x 8 cm, massa de 50 mg), previamente pesado, foi colocado sobre uma placa de polietileno, sendo pressionado para baixo, com o auxílio de um bastão de teflon, para que formasse uma lacuna a ser preenchida com a amostra. O petróleo, previamente aquecido, foi colocado no interior do invólucro de polietileno com auxílio de uma seringa. Em seguida, o invólucro foi fechado, com auxílio de uma pinça e selado sob aquecimento com uma resistência elétrica, sendo que o excesso de polietileno foi eliminado. As etapas do procedimento de formação dos invólucros estão mostradas na Fig. 11.





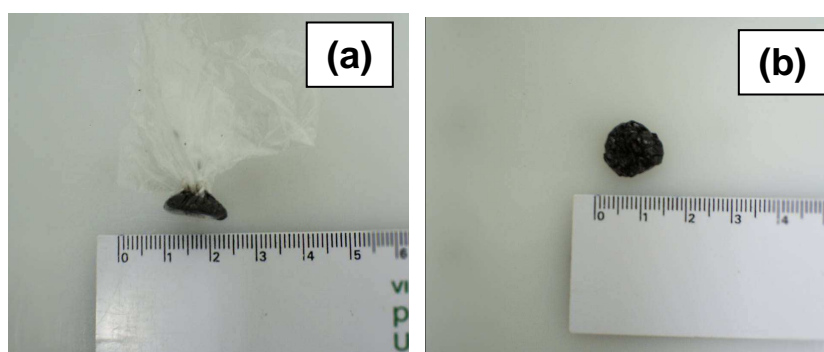
**Figura 11.** Preparo do invólucro de polietileno com a amostra de petróleo extrapesado: (a) o filme de polietileno foi pressionado para baixo, (b) e (c) preenchimento da lacuna formada com petróleo, (d) amostra de petróleo contida no filme de polietileno, (e) e (f) formação do invólucro, (g) o invólucro foi selado sob aquecimento e (h) invólucro formado de petróleo e filme de polietileno para decomposição por MIC.

Para a amostra de petróleo foi avaliada a homogeneidade em relação ao teor de água, em função do tempo de agitação para evitar uma distribuição não uniforme da água na amostra. Este procedimento foi efetuado através da retirada de alíquotas da amostra em intervalos de tempo estabelecidos e posterior determinação do teor de água pela titulação Karl Fischer. Previamente à etapa de determinação do teor de

água na amostra, o titulante (Hydranal Composite 5) foi padronizado com água deionizada para verificar a concentração correta deste reagente. A amostragem de amostras não homogêneas pode acarretar erros na determinação de cloreto uma vez que a maior parte deste elemento pode estar associado à fase aquosa.

A homogeneidade da amostra também foi avaliada em relação à profundidade de retirada da alíquota da amostra no frasco. Para isso, foram retiradas alíquotas de petróleo do topo, meio e fundo do frasco, com auxílio de uma seringa de vidro. Adicionalmente, para cada alíquota recolhida, foi feita a determinação do teor de água, decomposição por via úmida e por MIC (conforme será descrito posteriormente) para posterior determinação de níquel, vanádio e enxofre por ICP OES e cloreto por IC, permitindo que também fosse feita a avaliação da homogeneidade da amostra em relação a estes elementos.

A amostra de resíduo de vácuo foi aquecida em estufa a 150 °C por 30 min, sendo que, a partir desta temperatura, foi possível manipular a amostra com auxílio de uma espátula, deixando-as no formato de comprimidos, como mostrado na Fig. 12. Para isto, também foi necessário utilizar o polietileno como suporte para esta amostra. Cabe destacar que este material foi utilizado somente para dar o formato de comprimido à amostra, sendo que logo após o arrefecimento da amostra, o filme de polietileno foi removido. A homogeneidade do RV não pôde ser avaliada em relação ao teor de água, visto que a amostra é, teoricamente, isenta de água.



**Figura 12.** Comprimido de resíduo de vácuo. (a) resíduo de vácuo envolvido por polietileno. (b) após arrefecimento da amostra, o polietileno foi removido.

A amostra de coque sólido pode estar sujeita a resultados mais dispersos devido à sua heterogeneidade. Para minimizar o risco de heterogeneidade, a amostra foi seca em estufa à 80 °C e, posteriormente, cominuída em gral de ágata

até tamanho de partícula  $\geq 103 \mu\text{m}$ . A seguir foram feitos comprimidos da amostra, com auxílio de uma prensa hidráulica (pressão de 5 ton durante 3 min). Para fins de avaliação da homogeneidade do coque e comparação dos resultados, foi feita a decomposição da amostra utilizando o método proposto neste trabalho, previamente à etapa de secagem, cominuição e seleção do tamanho de partícula da amostra.

### 3.5.2. Caracterização da amostra de petróleo

Inicialmente, foi feita a determinação do teor de água na amostra de petróleo empregando método oficial da ASTM.<sup>14</sup> Previamente à etapa de determinação do teor de água, a amostra de petróleo foi aquecida da forma como descrito no item 3.4.1. Após o aquecimento, foi utilizada uma seringa para introduzir a amostra no interior do copo onde a titulação para determinação do teor de água é feita. Antes do início da titulação, a amostra foi completamente dissolvida no solvente recomendado pelo método.

### 3.6. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS

O procedimento de calibração do forno de microondas foi feito para verificar a potência real irradiada durante os procedimentos de decomposição. Desta forma, foi utilizado um programa de calibração recomendado pelo fabricante.<sup>23</sup> Neste procedimento, um béquer com 1000 ml de água é posicionado no interior da cavidade do forno de microondas e a temperatura inicial da água é medida. A seguir, é feito um programa de aquecimento apropriado (função power check), onde a água permanece sob irradiação microondas por 60 s à 1000 W. Ao final do programa, a temperatura é novamente medida e os dados obtidos são processados pelo próprio equipamento para efetuar a calibração. Neste caso, o software estima a potência real irradiada e faz, automaticamente, as correções necessárias.

<sup>14</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 4377-00, 2000.

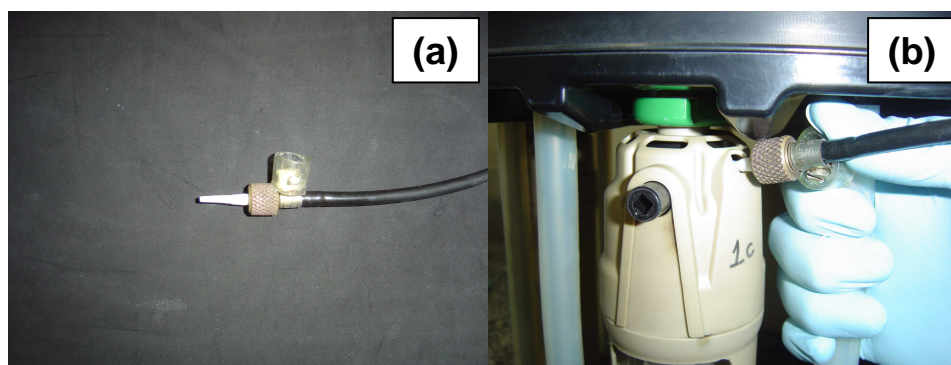
<sup>23</sup> Anton Paar GmbH, Software version v1.27-Synt, Graz, Austria (2003).

### 3.7. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.7.1. Decomposição por combustão iniciada por microondas

Após o preparo das amostras, (item 3.4.1.) estas foram colocadas em um papel filtro posicionado na base do suporte de quartzo. Foram adicionados 50  $\mu\text{l}$  da solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{l}^{-1}$  diretamente no papel filtro, conforme já estabelecido.<sup>25,60,107</sup> Posteriormente, foram adicionados 6 ml da solução absorvedora no frasco de quartzo e o suporte foi colocado no interior do frasco com auxílio de uma haste.

O sistema foi fechado, os frascos foram fixados no rotor e pressurizados com oxigênio com auxílio de uma ponteira de PTFE (pressão de 20 bar por 1 min). Na etapa de pressurização, a ponteira de PTFE foi posicionada no orifício utilizado para o alívio de pressão e, simultaneamente, a válvula de escape dos gases foi mantida parcialmente aberta para permitir que o frasco seja preenchido com oxigênio (Fig. 13).



**Figura 13.** (a) Ponteira de PTFE utilizada para a pressurização dos frascos e (b) etapa de pressurização dos frascos de quartzo com oxigênio (adaptado de Moraes<sup>112</sup>).

<sup>25</sup> Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica, UFSM, Santa Maria/RS, 2003. Dissertação (mestrado).

<sup>60</sup> Flores, E. M. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

<sup>107</sup> Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para decomposição de amostras biológicas, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2004. Dissertação (mestrado).

<sup>112</sup> Moraes, D. P., Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por microondas em sistema fechado, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2006.

Após a pressurização, a capa de proteção do rotor foi colocada e o conjunto foi posicionado no interior da cavidade do forno de microondas. O programa de aquecimento do forno de microondas está mostrado na Tabela 7.

O volume de solução absorvedora utilizado corresponde ao volume mínimo de solução que deve ser adicionado por recomendação do fabricante. Foram avaliados diferentes tipos de solução absorvedora, como água, carbonato de amônio, carbonato de sódio e peróxido de hidrogênio, sendo que estas também foram estudadas em diferentes concentrações, com exceção da água.

**Tabela 7.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por microondas.

<b>Etapa</b>	<b>Potência, W</b>	<b>Tempo de rampa, min</b>	<b>Tempo de permanência, min</b>	<b>Exaustão</b>
1	1400	-	1 ou 5	Fan 1
2	0		20	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão:  $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ , temperatura máxima:  $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão máxima:  $80 \text{ bar}$ ;  
\* etapa de resfriamento.

Foram feitos testes utilizando o programa de aquecimento mostrado na Tabela 6, variando o tempo de irradiação de 1 e 5 min.

Após o final do programa e resfriamento dos frascos, o rotor foi retirado da cavidade do forno e a pressão interna dos frascos foi eliminada pela abertura da válvula de escape dos gases. Os frascos foram retirados do rotor e agitados manualmente para que ocorresse a lavagem do suporte e das paredes do frasco. As paredes do frasco e o suporte de quartzo foram lavados com água e foi feita a aferição para 30 ml em um frasco de polipropileno.

Para facilitar o processo de combustão, a taxa de aumento de pressão durante o programa de aquecimento foi modificada de  $0,8$  para  $3 \text{ bar s}^{-1}$  pois, desta forma, o sistema permite que a pressão aumente em função do tempo sem interromper a radiação microondas. Quando a taxa de pressão selecionada é excedida, a radiação microondas é interrompida e, automaticamente, o sistema de exaustão do forno é acionado como forma de segurança. Se a taxa de aumento de pressão for normalizada, o equipamento inicia novamente a aplicação de microondas na cavidade do forno.

### 3.7.1.1. Determinação do tempo de combustão

Para a determinação do tempo de combustão foi feita uma modificação no sistema através de um corte na parte frontal da capa de proteção de um dos frascos, permitindo assim, a visualização do processo de combustão. Neste procedimento foi utilizado um programa recomendado para verificar a potência real irradiada (*power check*), no qual o frasco com água que deveria ser utilizado foi substituído pelo rotor contendo quatro frascos de quartzo. Este programa não exige a utilização de todos os aparatos de segurança, como a capa de proteção do rotor. Neste caso, o rotor permanece na mesma posição durante a execução do programa, e os sensores de segurança permanecem inativados. O frasco contendo a amostra, com a capa de proteção modificada, foi posicionado em frente à porta do forno para melhor visualização (Fig. 14). Nesta etapa a potência máxima irradiada e a taxa de aumento de pressão máxima foram de 1400 W e  $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ , respectivamente. A temperatura atingida pelo processo de combustão foi medida com auxílio de um pirômetro óptico. Esta modificação no sistema também permite que seja observada a duração da queima das amostras durante a etapa de decomposição por combustão.



**Figura 14.** Decomposição de 300 mg de coque pelo sistema de combustão utilizado.

### **3.7.1.2. Pressões máximas atingidas durante o processo de combustão**

Este estudo foi feito para verificar a massa máxima de amostra que pode ser utilizada sem riscos de excessiva pressão durante a etapa de combustão. Foi utilizada uma pressão inicial de oxigênio de 20 bar e a massa de amostra de coque variou entre 100 e 500 mg. Adicionalmente, a variação da pressão durante o processo de combustão foi avaliada utilizando uma massa fixa de amostra de coque para diferentes pressões iniciais de oxigênio. A pressão de oxigênio foi variada entre 15 e 30 bar para 300 mg de amostra.

### **3.7.1.3. pH das soluções absorvedoras antes e após a etapa de combustão**

Para a determinação de cloreto por cromatografia iônica, o pH das diferentes soluções absorvedoras utilizadas antes e após o processo de combustão das amostras foi determinado por potenciometria com eletrodo de vidro combinado.

### **3.7.1.4. Avaliação da possibilidade de formação de clorato após a combustão**

Para verificar se ocorre a formação de clorato durante a etapa de decomposição, seria adequado fazer a determinação deste íon por IC. Entretanto, a sua determinação é impossibilitada pela elevada concentração de nitrato presente nas amostras. Desta forma, foi feita a adição de clorato na amostra para verificar a recuperação deste após a decomposição. Se o clorato adicionado fosse recuperado quantitativamente como cloreto, poder-se-ia assumir que não ocorre a formação de clorato durante a decomposição. Neste procedimento, foi feita a adição de uma massa conhecida de clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) no interior do comprimido da amostra de coque e resíduo de vácuo e invólucros de petróleo pesado. Após a combustão, foi feita a determinação de cloreto na solução resultante por IC.

### 3.7.1.5. Determinação do teor de carbono residual

A determinação de carbono residual nas amostras foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, utilizando as linhas de emissão do carbono em 247,857 e 193,025 nm. As soluções de referência foram preparadas a partir da dissolução de ácido cítrico em água. Foi adicionado ítrio como padrão interno, nas soluções de referência e nas amostras, de maneira que a concentração final deste nas soluções fosse de 1 mg l<sup>-1</sup>.<sup>69</sup>

### 3.7.2. Decomposição por via úmida assistida por microondas

A decomposição das amostras por via úmida foi feita em sistema fechado com radiação microondas. A amostra de petróleo foi aquecida e homogeneizada a 80 °C por 30 min e a amostra de resíduo de vácuo foi aquecida a 150 °C por 30 min, anteriormente à etapa de pesagem.

Desta forma, foi transferida uma massa de, aproximadamente, 500 mg para o frasco de quartzo e adicionados 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado e 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Posteriormente, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento, mostrado na Tabela 8. Para a amostra de petróleo, foi utilizado o programa “*crude oil*” recomendado pelo fabricante.<sup>23</sup> Para a amostra de resíduo de vácuo foi utilizado o mesmo programa de aquecimento recomendado para a amostra de petróleo em vista de não haver programa de aquecimento recomendado pelo fabricante para este tipo de amostra.

<sup>69</sup> Gouveia, S. T., Silva, F. V., Costa, L. M., Nogueira, A. R. A., Nóbrega, J. A., *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275

<sup>23</sup> Anton Paar GmbH, Software version v1.27-Synt, Graz, Austria (2003).



**Tabela 8.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de petróleo e resíduo de vácuo.

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min	Exaustão
1	400	10	10	Fan 1
2	1000	10	10	Fan 1
3	0		20	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão:  $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ , temperatura máxima:  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão máxima:  $80 \text{ bar}$ ; \* etapa de resfriamento.

Após o final do programa e arrefecimento dos frascos, a solução resultante foi transferida do frasco de quartzo para um recipiente de polipropileno e aferida a 50 ml com água. Posteriormente, foi feita a determinação de cloreto, níquel, vanádio e enxofre por ICP OES. Onde vazões do gás principal, auxiliar e nebulizador foram fixadas em 12, 1,1 e  $1,0 \text{ l min}^{-1}$ , respectivamente. A potência do plasma foi fixada em 1700 W e a vazão da bomba peristáltica foi de  $1,2 \text{ ml min}^{-1}$ .

A amostra de coque foi decomposta por via úmida em forno de microondas conforme recomendação do fabricante. Para isto, foi transferida uma massa de, aproximadamente, 250 mg para o frasco de quartzo e adicionados 6 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Posteriormente, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 9.

**Tabela 9.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque por decomposição por via úmida em sistema fechado.

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min	Exaustão
1	1400	10	40	Fan 1
2	0		20	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão:  $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ , temperatura máxima:  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão máxima:  $80 \text{ bar}$ . \* etapa de resfriamento.

Após a etapa de resfriamento, a solução resultante foi transferida para um recipiente de polipropileno e aferida a 35 ml com água. Posteriormente, foi feita a determinação de cloreto por ICP OES.

Para a validação deste método, foi feita a decomposição do CRM BCR 181, utilizando o mesmo programa de aquecimento utilizado para a decomposição do coque.

### **3.8. DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO PELO MÉTODO OFICIAL INDICADO PELA NORMA ASTM D 6470-99**

A determinação de cloreto em petróleo é descrita por duas normas oficiais.<sup>12,21</sup> O método de ensaio da ASTM D 6470-99<sup>21</sup> é o método recomendado para a determinação de cloreto em petróleo e foi feito pelo laboratório da TPAP, com algumas modificações, para posterior comparação com os resultados obtidos através da decomposição por combustão iniciada por microondas e determinação por cromatografia iônica.

Neste método é utilizada uma massa de, aproximadamente, 20 g de petróleo previamente solubilizado com tolueno. Após, foi feito o procedimento de preparo de amostra e determinação de cloreto conforme a norma mencionada.<sup>21</sup>

### **3.9. EXTRAÇÃO DE CLORETO COM ÁGUA UTILIZANDO FORNO DE MICROONDAS COM SISTEMA FECHADO**

Este teste foi adaptado do procedimento descrito na referência 35 para a determinação de cloreto extraído com água sob aquecimento. Uma massa de amostra de, aproximadamente, 500 mg foi transferida para um frasco de quartzo e foram adicionados 6 ml de água. A seguir, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 10. Após o término do programa, a solução resultante foi transferida para um frasco de polipropileno e feita a aferição para 35 ml com água. Para verificar a eficiência deste método de preparo de amostra, o procedimento citado acima também foi feito utilizando o CRM BCR 181.

<sup>12</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 3230-99, 2004.

<sup>21</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 6470-99, 2004.

**Tabela 10.** Programa de aquecimento utilizado para a extração do cloreto presente nas amostras.

<b>Etapa</b>	<b>Potência, W</b>	<b>Tempo de rampa, min</b>	<b>Tempo de permanência, min</b>	<b>Exaustão</b>
1	800	10	10	Fan 1
2	0		20	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão:  $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ , temperatura máxima:  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão máxima: 80 bar.

\* etapa de resfriamento.

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1. AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DAS AMOSTRAS

Devido ao fato de que grande parte do cloreto presente no petróleo está presente na água emulsionada, é extremamente importante que seja verificada a homogeneidade da amostra para evitar a obtenção de resultados errôneos. Portanto, foi feito um estudo para avaliar a homogeneidade da emulsão de petróleo extrapesado e água. Inicialmente, o titulante foi padronizado, utilizando água, sendo que a concentração encontrada foi de  $5,08 \pm 0,04 \text{ mg H}_2\text{O ml}^{-1}$ . Após, foram feitos testes baseando-se no teor de água determinado sequencialmente na amostra submetida ao processo de aquecimento e agitação descrito no item 3.4.1 (*Materiais e Métodos*). Desta forma, foram retiradas alíquotas da amostra, após intervalos de tempo de 20 min e o teor de água foi determinado por titulação Karl Fischer. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Teor de água do petróleo em relação ao tempo de agitação.

Tempo de agitação, min	Teor de água*, % (m/m)
20	$10,65 \pm 0,53$
40	$10,58 \pm 0,64$
60	$9,12 \pm 0,68$
80	$8,09 \pm 0,74$

\* Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

Pode-se observar uma diminuição gradual do teor de água com relação ao tempo de aquecimento e agitação. Enquanto a variação até 40 min foi cerca de 1%, para o tempo de 80 min a redução do valor inicial foi de 24%. Isto permite inferir que com o aumento do tempo poderia estar ocorrendo uma separação parcial da água no petróleo emulsionado durante o tempo de agitação e aquecimento.

Conseqüentemente, podem ocorrer erros de amostragem tendo em vista que o cloreto encontra-se predominantemente associado à fase aquosa da emulsão. Portanto, para estudos posteriores, a amostra foi agitada e aquecida por 30 min para evitar possíveis erros na determinação subsequente de cloreto.

Adicionalmente, para avaliar a homogeneidade da amostra de petróleo, foram retiradas duas alíquotas da amostra do topo, meio e fundo do frasco após o aquecimento à 80 °C e agitação por 30 min. Posteriormente, o teor de água foi determinado nestas amostras. Foi verificado que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos (teste ANOVA - fator único, nível de confiança de 95%), sendo que foram encontrados teores de água de  $10,5 \pm 0,6\%$ ,  $10,8 \pm 0,3\%$  e  $10,9 \pm 0,8\%$  para as alíquotas retiradas do topo, meio e fundo do frasco, respectivamente. Portanto, considerando o teor de água, não há diferença em coletar a amostra de petróleo do topo, meio ou fundo do frasco.

Para cada alíquota retirada, foi feita a decomposição por via úmida e por MIC (somente para a posterior determinação de cloreto), conforme descrito nos itens 3.7.1 e 3.7.2 (*Materiais e Métodos*). Após a etapa de decomposição, foi feita a determinação de níquel, vanádio e enxofre por ICP OES e de cloreto por IC. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Avaliação da homogeneidade do petróleo em relação à concentração de Ni, V, S e Cl (valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Alíquota	Ni	V	S	Cl
Topo	$26,9 \pm 1,5$	$4,18 \pm 0,08$	$4773 \pm 179$	$63,7 \pm 2,8$
Meio	$26,2 \pm 1,2$	$4,09 \pm 0,03$	$4421 \pm 171$	$67,2 \pm 3,1$
Fundo	$25,5 \pm 1,1$	$4,04 \pm 0,09$	$5025 \pm 125$	$66,7 \pm 2,9$

Observando a Tabela 12, foi verificado que não houve diferença significativa (teste ANOVA - fator único, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para cada elemento em relação à profundidade de coleta da amostra. Desta forma, para a determinação de qualquer elemento estudado (Ni, V, S e Cl), a alíquota de petróleo poderia ser retirada em qualquer profundidade para os ensaios posteriores de decomposição, utilizando o tempo de agitação e temperatura mencionados anteriormente.

De um modo geral, materiais sólidos constituem uma mistura heterogênea. Este parâmetro depende do tipo de material, massa de amostra a ser utilizada e da concentração do elemento de interesse. Alguns trabalhos mostram que a heterogeneidade encontrada em pequenas massas de amostra é, geralmente, conseqüência da presença de partículas, nas quais podem estar contidas

concentrações de elementos muito maiores do que aquelas encontradas em toda a amostra. Uma maneira de contornar este tipo de problema é reduzir o tamanho das partículas das amostras, utilizando procedimentos de moagem.<sup>121</sup> Desta forma, a amostra de coque foi preventivamente cominuída em gral de ágata e foi feita uma seleção do tamanho de partícula através da passagem por uma peneira para que a amostra possuísse tamanho de partícula igual ou inferior a 103  $\mu\text{m}$ . Entretanto, para verificar a eficiência da etapa de homogeneização, foi feita a decomposição por combustão da amostra de coque sem efetuar uma etapa de homogeneização da amostra, ou seja, não foram feitos procedimentos de secagem, cominuição e seleção do tamanho de partícula e, posteriormente, foram feitos comprimidos da amostra *in natura*.

Após a etapa de decomposição por combustão (uma descrição mais detalhada é mostrada no item 4.4.1), a concentração de cloreto foi determinada por IC e foi verificado que a concentração de cloreto no coque sem etapa prévia de homogeneização (secagem, moagem e seleção do tamanho de partícula) foi de  $15,4 \pm 1,6 \mu\text{g g}^{-1}$ .

A homogeneidade do RV foi avaliada com base na variação dos resultados obtidos para cloreto, níquel, vanádio e enxofre após decomposição destas amostras por MIC e determinação por ICP OES (Ni, V e S) e IC (Cl). Foi verificado que a concentração de Ni, V e S no RV foi de  $56,4 \pm 3,8 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $76,7 \pm 3,4 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $1,17 \pm 0,01\%$ , respectivamente. Foi verificado que a variação dos resultados para os elementos citados anteriormente foi sempre inferior a 7% para a amostra de RV estudada. Para Cl, a variação dos resultados, após a otimização do método de combustão, também foi sempre inferior a 7%.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE PETRÓLEO

A caracterização da amostra de petróleo foi feita através da determinação do teor de água segundo a norma da ASTM D 4377-00.<sup>14</sup> Previamente à determinação, a amostra passou por um tratamento preliminar, conforme descrito no item 3.4.1.

<sup>121</sup> Nomura, C. S., Oliveira, P. V., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 125-144.

<sup>14</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 4377-00, 2000.

*Materiais e Métodos*. O teor de água encontrado no petróleo utilizado foi  $10,65 \pm 0,53\%$ .

### 4.3. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS

Para a determinação da potência real irradiada pelo forno de microondas, foi feita a calibração do equipamento, conforme descrito no item 3.7 (*Materiais e Métodos*). A potência real calculada foi 1047 W, correspondendo a 104,7% da potência selecionada para a calibração (1000 W). A potência foi, automaticamente, corrigida pelo equipamento, de modo que a potência selecionada seja muito próxima à potência real irradiada.

### 4.4. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.4.1. Decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)

O sistema de decomposição por MIC utilizado neste trabalho, foi previamente aplicado por outros autores para a decomposição de amostras biológicas<sup>107</sup> e elastômeros<sup>112</sup>. Desta forma, não foram avaliadas algumas condições já estabelecidas em trabalhos anteriores como concentração e volume de iniciador de combustão utilizado. Portanto, foi utilizado, como iniciador de combustão, 50  $\mu\text{l}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{l}^{-1}$ . Foi avaliado por Mesko<sup>107</sup> que, quando volumes maiores de solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  eram utilizados, a etapa de combustão era dificultada por umedecer, em excesso, o papel filtro utilizado. Para volumes menores do iniciador de combustão, a decomposição por combustão não apresentava repetitividade.<sup>107</sup>

O suporte de quartzo empregado no procedimento inicialmente proposto, foi desenvolvido no laboratório de hialotecnica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria e apresenta algumas vantagens quando comparado ao outros suportes estudados. O formato do suporte empregado proporciona uma maior eficiência de lavagem (lixiviação), principalmente, da base do

<sup>107</sup> Mesko, M. F., *Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para decomposição de amostras biológicas*, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2004. Dissertação (mestrado).

<sup>112</sup> Moraes, D. P., *Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por microondas em sistema fechado*, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2006. Dissertação (mestrado).

suporte pelo formato afunilado da parte superior. Ademais, esta mesma parte superior do suporte evita que as chamas alcancem a tampa do frasco de quartzo, já que a tampa de PTFE não resiste às elevadas temperaturas atingidas pelas chamas.<sup>107</sup> Dentre estas vantagens, o suporte apresenta ranhuras em sua base, onde é colocada a amostra. Estas ranhuras facilitam o contato da amostra submetida ao processo de combustão com o oxigênio presente no interior do frasco, favorecendo assim, o processo de combustão com a mínima formação de fuligem.

#### 4.4.1.1. Escolha do material utilizado para envolver as amostras

Para a decomposição da amostra de coque por MIC, não foi necessário utilizar material para envolver a amostra, por esta ser sólida e possibilitar a formação de comprimidos utilizando uma prensa hidráulica. Entretanto, para petróleo e resíduo de vácuo, este procedimento não pôde ser aplicado. Por isso, foi necessário avaliar alguma forma de introduzir a amostra na base do suporte de quartzo utilizado. Cabe destacar que trabalhos descritos na literatura descrevem a dificuldade de encontrar um material livre de contaminação com cloreto, por este ser um elemento considerado ubiqüitário.<sup>28,105,124</sup>

Inicialmente, foi feita a escolha do material mais adequado para envolver a amostra de petróleo e resíduo de vácuo. O material escolhido deveria possuir algumas características, como: ausência de cloreto em sua estrutura e/ou apresentar teores muito baixos deste elemento, deveria ser decomposto com eficiência pela técnica utilizada (MIC), deveria possuir a capacidade de envolver eficientemente as amostras, evitando que ocorresse perda destas durante a ignição e ser, preferencialmente, disponível comercialmente. Vários materiais foram avaliados de modo a atender as características mencionadas anteriormente, entre eles cápsulas de policarbonato, cápsulas de metilcelulose, parafilm M<sup>®</sup> e filme de polietileno.

Os primeiros testes foram feitos utilizando cápsulas de policarbonato e cápsulas de metilcelulose. Quando as cápsulas foram utilizadas como invólucro da

<sup>107</sup> Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para decomposição de amostras biológicas, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2004. Dissertação (mestrado).

<sup>28</sup> Barney, J. E., Bergmann, J. G., Tuskan, W. G., *Anal. Chem.* 31 (1959) 1394-1396.

<sup>105</sup> McGillivray, R., Woodger, S. C., *Analyst* 91 (1966) 611-620.

<sup>124</sup> Osborne, B. G., Willis, K. H., *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.



amostra, esta era aquecida, conforme descrito previamente, e colocada no interior da cápsula, sendo esta fechada em seguida. A cápsula era posicionada acima do papel filtro presente na base do suporte de quartzo. Na etapa de adição do nitrato de amônio no papel filtro, foi verificado que a cápsula de metilcelulose era degradada, liberando a amostra na base do suporte que, conseqüentemente, atingia a solução absorvedora antes da decomposição. Portanto, não foi feito nenhum teste adicional utilizando este material. O mesmo efeito não foi verificado quando foram utilizadas as cápsulas de policarbonato, portanto, estas poderiam ser utilizadas para a decomposição por MIC.

As cápsulas de policarbonato, parafilm M<sup>®</sup> e os filmes de polietileno, foram avaliados em relação à concentração de cloreto presente nestes materiais, visto que todos os materiais possuíam a capacidade de envolver as amostras de forma eficiente, além do baixo custo e facilidade de obtenção. Para isso, foi feita a decomposição por via úmida destes materiais sem etapa prévia de descontaminação e após a descontaminação com HNO<sub>3</sub> ou álcool etílico.

Para a decomposição por via úmida das cápsulas de policarbonato e do parafilm M<sup>®</sup>, foi utilizado o mesmo programa de aquecimento utilizado para a decomposição do polietileno, conforme descrito no item 3.3 (*Materiais e Métodos*). Após a etapa de decomposição, a concentração de cloreto foi determinada por ICP OES. A descontaminação com álcool etílico foi citada na literatura como uma etapa eficiente para a remoção de cloreto.<sup>121</sup> Neste trabalho, os materiais usados como invólucros foram imersos em álcool etílico absoluto. O sistema foi colocado em um banho de ultra-som por 60 min. Após, o material foi imerso em água purificada e colocado em chapa de aquecimento à temperatura de 100 °C. Em seguida, o material foi seco em capela de fluxo laminar. Quando foi feita a descontaminação com ácido nítrico, este material foi imerso em uma solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por 24 h.

Após a determinação de cloreto, foi verificado que, para as cápsulas de policarbonato, foram encontrados valores relativamente elevados tanto para as cápsulas descontaminadas, como para as cápsulas não descontaminadas (valores de, aproximadamente, 200 µg g<sup>-1</sup>). Portanto, foi verificado que ambos os procedimentos utilizados para a descontaminação não foram eficientes.

Para o parafilm M<sup>®</sup>, foi verificado comportamento semelhante, uma vez que a concentração de cloreto não era modificada após a etapa de descontaminação,

sendo de, aproximadamente,  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ . Portanto, em virtude da elevada concentração de cloreto presente no parafilm M<sup>®</sup>, este material não poderia ser utilizado para envolver as amostras.

Entretanto, quando os filmes de polietileno foram avaliados, foi verificado que este material não possuía contaminação com cloreto, mesmo quando não foi utilizada uma etapa prévia de descontaminação sendo, portanto, escolhido para envolver as amostras. No entanto, para garantir que não ocorresse contaminação do polietileno com cloreto após a manipulação, foi empregada uma etapa de descontaminação que consistiu na imersão deste material em álcool etílico absoluto, conforme já descrito.

Para a escolha do papel filtro a ser utilizado para a decomposição por MIC, foram avaliados dois tipos: papel filtro com 5% de cinzas e papel filtro “sem cinzas”. Para estes materiais, também foi avaliada a forma mais eficiente de descontaminação (álcool etílico ou solução de ácido nítrico). Da mesma forma, foi feita a decomposição dos materiais para verificar a concentração de cloreto presente, conforme descrito no item 3.3 (*Materiais e Métodos*). Cabe salientar que o procedimento de descontaminação utilizando álcool etílico foi o mais eficiente para a remoção de cloreto presente no papel filtro com cinzas. No entanto, este procedimento ainda não foi satisfatório em vista da elevada concentração de cloreto presente neste tipo de papel filtro. Entretanto, o papel filtro sem cinzas não apresentou contaminação com cloreto, sendo utilizado para a decomposição por MIC. Os resultados obtidos na determinação de cloreto em todos os materiais avaliados estão mostrados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Concentração de cloreto, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nos materiais avaliados para a decomposição por MIC.

<b>Material</b>	<b>Não descontaminado</b>	<b>Após descontaminação com álcool etílico</b>	<b>Após descontaminação com HNO<sub>3</sub> 10% (v/v)</b>
Cápsula de policarbonato	205,4 ± 21,0	220,2 ± 15,2	213,5 ± 15,5
Parafilm M®	112,2 ± 15,7	99,5 ± 0,7	91,0 ± 5,1
Polietileno	< LQ	< LQ	< LQ
Papel filtro 5% cinzas	121,9 ± 9,7	56,3 ± 15,2	73,7 ± 4,7
Papel filtro sem cinzas	< LQ	< LQ	< LQ

\* LQ = 15  $\mu\text{g g}^{-1}$  para cloreto por ICP OES. Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

Após a escolha do material para envolver a amostra (polietileno) e do papel filtro a ser utilizado, foi feito um estudo da repetitividade da decomposição por combustão da amostra de petróleo. Inicialmente, o invólucro de polietileno não era selado, desta forma, após a inserção do petróleo no interior de uma lacuna formada por polietileno, era colocado um filme de polietileno sobre o outro e o excesso deste material era removido. Desta maneira, os dois filmes de polietileno permaneciam unidos pelo contato com a amostra contida no interior do invólucro.

Quando foi feita a decomposição das amostras, foi verificado que alguns invólucros eram rompidos na etapa de ignição e, portanto, algumas vezes, a amostra não era decomposta de forma eficiente, sendo verificada a formação de fuligem no suporte de quartzo ou na lateral do frasco. Na tentativa de solucionar este problema, os invólucros de polietileno, contendo a amostra no interior, foram selados sob aquecimento, com auxílio de uma resistência elétrica. Após a realização das decomposições destes invólucros, foi observado que o problema citado anteriormente, havia sido contornado.

#### 4.4.1.2. Determinação do tempo de combustão

A determinação do tempo de ignição pode ser verificada através do acompanhamento da medida da pressão efetuada pelo equipamento. Geralmente,

no instante da combustão, a taxa de aumento da pressão medida ao longo do tempo excede a taxa máxima de  $3 \text{ bar s}^{-1}$  (software v1.27 - Synt). Desta forma, a irradiação microondas é interrompida até que a pressão seja restabelecida a um nível de segurança adequado. Em decorrência deste fato, pode-se supor que o início do processo de combustão seja no momento em que a taxa do aumento da pressão seja atingida. Outra maneira de verificar o início do processo de combustão foi a modificação do software para que os itens de segurança não fossem detectados. Estas modificações foram descritas no item 3.6.1.1 (*Materiais e Métodos*). Contudo, cuidados devem ser tomados quando estas modificações são empregadas, já que o sistema opera sem os principais itens de segurança fazendo com que o operador corra riscos, além dos danos que podem ser causados ao equipamento em caso de explosão.

Além da determinação do início do processo de combustão, estas modificações também permitiram a determinação da temperatura máxima atingida durante a combustão das amostras de petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo, com auxílio de um pirômetro óptico. Os tempos de ignição, juntamente com a duração da queima para cada amostra estudada e a temperatura atingida na etapa de decomposição, estão mostrados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Parâmetros identificados durante a etapa de decomposição por MIC.

Amostra	Tempo de ignição, s	Duração da queima, s	Temperatura atingida, °C
Petróleo	$5 \pm 2$	$25 \pm 6$	$1490 \pm 25$
Coque	$7 \pm 1$	$108 \pm 12$	$1534 \pm 39$
RV	$7 \pm 3$	$25 \pm 3$	$1480 \pm 70$

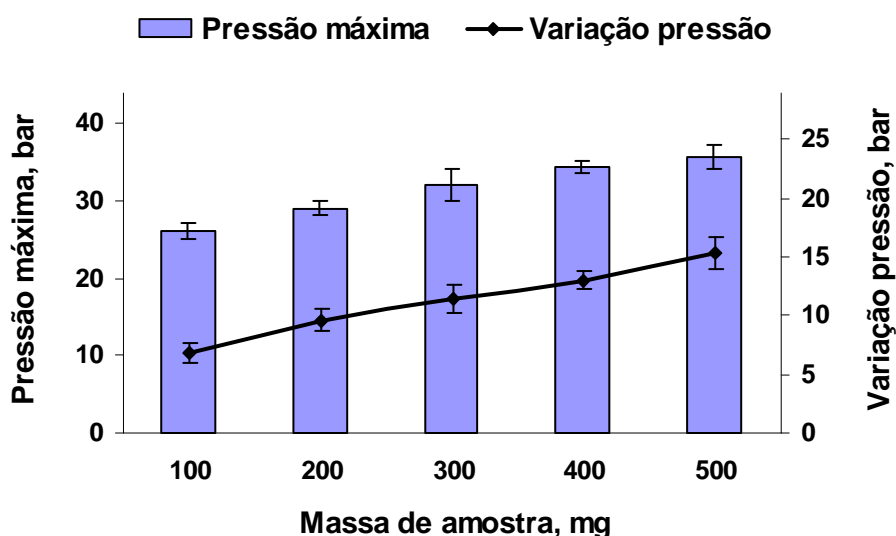
Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

#### 4.4.1.3. Pressões máximas atingidas durante o processo de combustão

Para avaliar o comportamento do processo de combustão, foram feitos testes observando a pressão máxima atingida durante o processo de combustão em função da massa de amostra e da pressão inicial de oxigênio utilizada no sistema. Este estudo foi aplicado somente para a amostra de coque, sendo posteriormente

verificado se as amostras de petróleo e resíduo de vácuo apresentavam o mesmo comportamento, já que a constituição das amostras é semelhante.

Inicialmente, a pressão inicial de oxigênio foi fixada em 20 bar e a massa de amostra foi variada entre 100 e 500 mg. A pressão máxima atingida pelo sistema, juntamente com a variação de pressão alcançada, foram monitoradas. Estes resultados são importantes, pois evidenciam a massa máxima que poderá ser utilizada durante os ensaios de combustão sem atingir uma pressão elevada. Os resultados obtidos estão mostrados na Fig. 15.

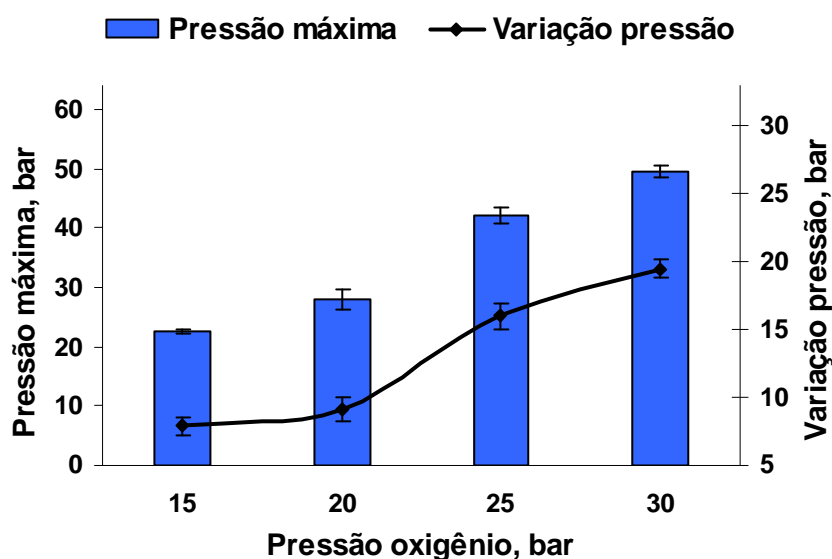


**Figura 15.** Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição por MIC para coque com pressão inicial de 20 bar de oxigênio. Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

Observando a Fig. 15 pode-se verificar que, mesmo utilizando massas elevadas de amostra (500 mg), a pressão máxima atingida não se aproxima muito da pressão máxima de operação do instrumento (80 bar). Adicionalmente, com o incremento da massa de amostra ocorre um aumento na variação de pressão do sistema e da pressão máxima atingida. Portanto, em relação a massa de amostra, não haveria problemas de riscos operacionais utilizando qualquer massa de amostra estudada.

A fim de avaliar a influência da pressão inicial de oxigênio sobre a pressão máxima atingida durante a combustão para a amostra de coque, foi variada a pressão inicial do sistema, mantendo-se fixa a massa de amostra em 200 mg. Para a avaliação da pressão atingida durante a combustão conforme mencionado acima,

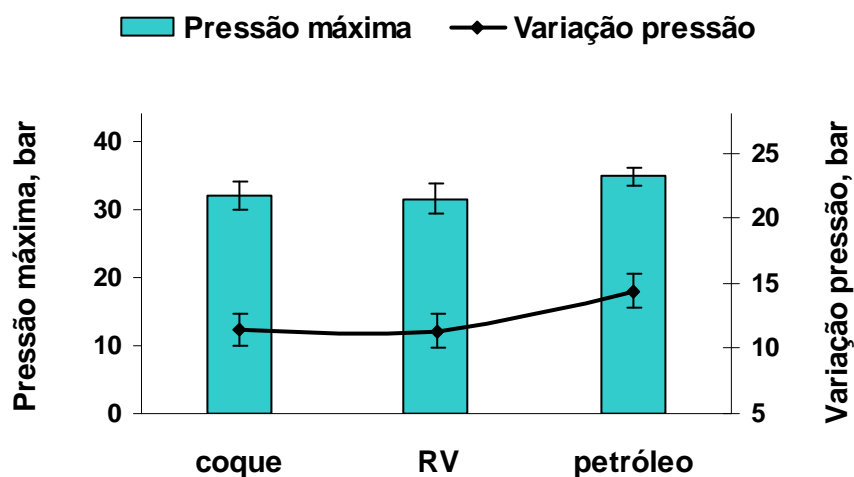
somente a amostra de coque foi utilizada para obtenção dos resultados. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 16.



**Figura 16.** Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição por MIC para 200 mg de coque e diferentes pressões iniciais de oxigênio. Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

Conforme pode ser observado, com o incremento da pressão inicial do sistema ocorre, também, um incremento da pressão máxima atingida. Quando a pressão inicial é maior que 20 bar, ocorre um acréscimo mais significativo na pressão final atingida pelo sistema. Desta forma, a pressão de 20 bar foi escolhida porque a partir desta os resultados obtidos já eram satisfatórios, além de evitar que com a utilização de uma pressão inicial mais elevada pudesse causar riscos de operação ou causar a interrupção da radiação microondas por exceder a taxa de aumento de pressão estabelecida.

Após a verificação do incremento de pressão e a pressão máxima atingida para a amostra de coque, foram feitos testes utilizando o petróleo e o resíduo de vácuo para verificar se o comportamento das amostras era semelhante. Para ambas as amostras, foi utilizada uma massa de, aproximadamente, 300 mg e a pressão inicial de oxigênio foi fixada em 20 bar, sendo que os resultados obtidos estão mostrados na Fig. 17.



**Figura 17.** Pressão máxima e variação de pressão atingidas durante a decomposição por MIC para 300 mg das amostras estudadas com pressão inicial de 20 bar de oxigênio. Resultados representam a média de três determinações.

Observando a Fig. 17 pode-se verificar que tanto a pressão máxima atingida, como a variação da pressão, não foram, significativamente, modificadas em função da amostra utilizada. No entanto, foi observado que na combustão da amostra de petróleo a pressão máxima atingida e a variação da pressão são um pouco maiores quando comparadas às outras amostras.

#### 4.4.1.4. Decomposição de coque, petróleo e resíduo de vácuo por combustão iniciada por microondas

O desenvolvimento da metodologia proposta deste trabalho teve início com as otimizações das condições citadas anteriormente, como escolha de um material adequado para envolver as amostras e papel filtro utilizado na combustão, avaliação dos aspectos gerais da combustão em relação pressão máxima atingida e a variação de pressão alcançada, tempo de ignição para cada amostra estudada, bem como duração da queima e temperatura atingida durante a etapa de decomposição.

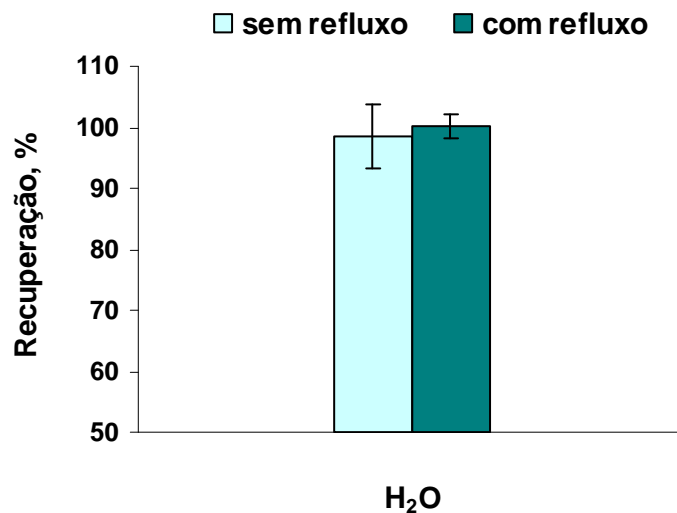
Após a realização destes estudos iniciais, foi escolhido utilizar uma massa de amostra de 300 mg para coque, petróleo e resíduo de vácuo para efetuar os procedimentos de decomposição por MIC. A escolha da massa de amostra não foi feita somente com base nos valores de pressão atingida durante a etapa de

decomposição, pois estes valores não eram muito elevados. Entretanto, quando foi feita a identificação do tempo de ignição e duração de queima das amostras, foi verificado que a altura da chama alcançada durante a combustão era bastante elevada, principalmente para o petróleo e o resíduo de vácuo. Desta forma, a utilização de massas maiores de amostra poderia danificar a tampa de teflon do frasco de quartzo utilizado.

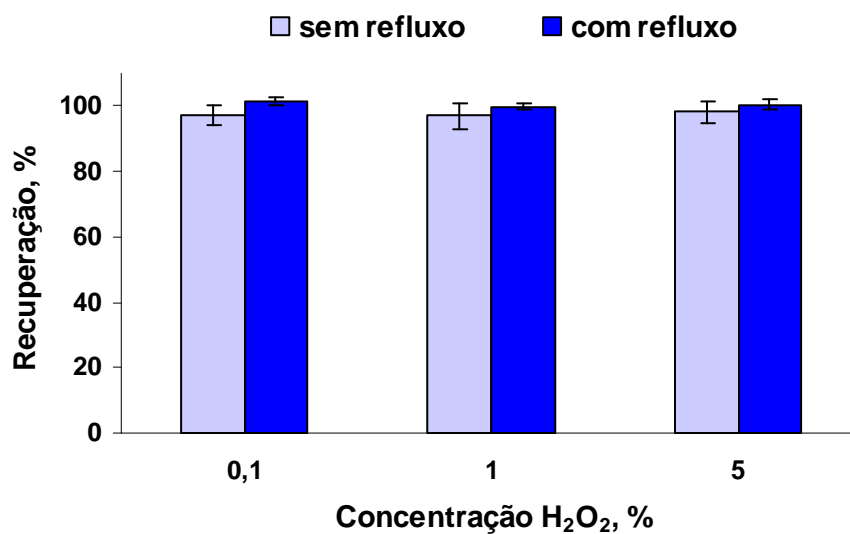
Inicialmente, foi estudada a solução absorvedora mais adequada para a absorção do elemento estudado neste trabalho. As soluções avaliadas foram água, carbonato de sódio (em concentrações de 5, 12,5 e 25 mmol l<sup>-1</sup>), carbonato de amônio (em concentrações de 10, 25, 50 e 100 mmol l<sup>-1</sup>) e peróxido de hidrogênio (em concentrações de 0,1, 1 e 5%, v/v). Geralmente, na literatura são encontrados trabalhos que utilizam estas soluções absorvedoras para a posterior determinação de cloreto utilizando diferentes técnicas de decomposição e determinação, conforme mencionado na *Revisão da Literatura*. A escolha foi feita avaliando os resultados obtidos pela técnica de IC para a recuperação de cloreto após a adição de uma solução de referência de cloreto nas amostras estudadas previamente ao fechamento dos frascos e à etapa de decomposição.

Para a avaliação da solução absorvedora mais adequada, também foi estudada a influência do tempo de refluxo utilizado. Desta forma, quando era utilizado um tempo de decomposição de 1 min, o tempo de aquecimento não era suficiente para permitir que ocorresse a evaporação da solução absorvedora e, conseqüente, condensação nas paredes do frasco, lavando-as juntamente com o suporte utilizado. Quando o tempo de 5 min era selecionado, esta etapa de refluxo já era alcançada. É importante salientar que a avaliação da solução absorvedora adequada foi feita somente para a amostra de coque, em vista da absorção do analito ser influenciada pela solução utilizada e não, pela matriz da amostra. Adicionalmente, as amostras possuem matrizes semelhantes o que poderia minimizar possíveis erros relacionados a este fato. As recuperações obtidas, para as diferentes soluções absorvedoras empregadas (para a amostra de coque), estão mostradas nas Figs. 18 a 21.

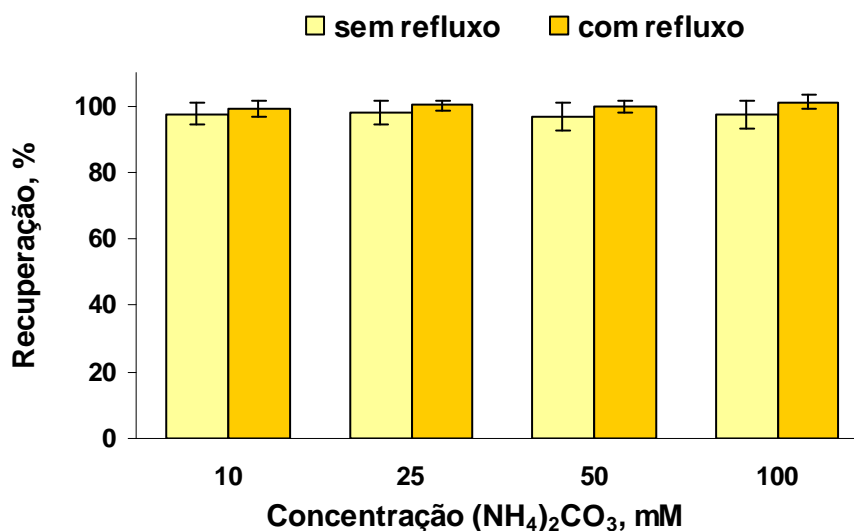




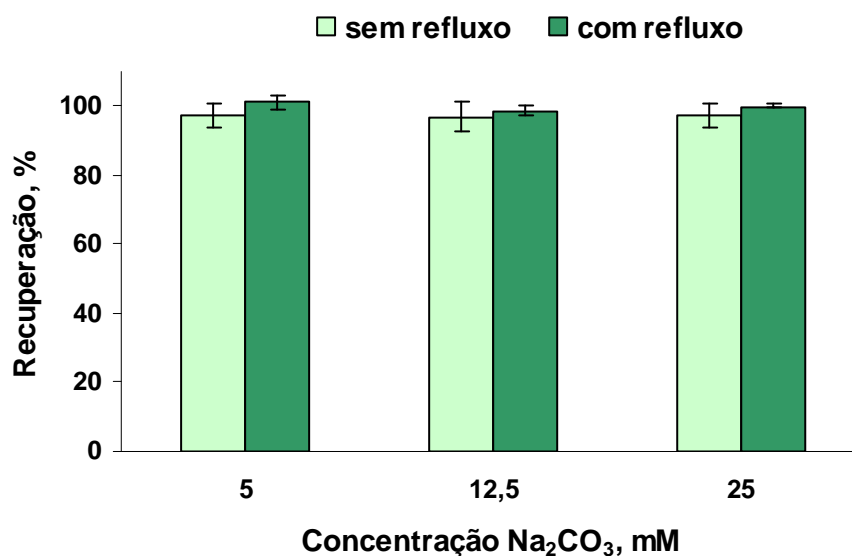
**Figura 18.** Recuperações obtidas em água para coque. Resultados representam a média e desvio padrão de três determinações.



**Figura 19.** Recuperações obtidas em solução de  $H_2O_2$ , em diferentes concentrações, para coque. Resultados representam a média e desvio padrão de três determinações.



**Figura 20.** Recuperações obtidas em solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , em diferentes concentrações, para coque. Resultados representam a média e desvio padrão de três determinações.



**Figura 21.** Recuperações obtidas em solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , em diferentes concentrações, para coque. Resultados representam a média e desvio padrão de três determinações.

Foi possível verificar boa recuperação (superior a 97%) para todas as soluções absorvedoras utilizadas. Quando era aplicada a etapa de refluxo, geralmente, eram observados desvios padrão menores.

Conforme já mencionado no item 2.2 (*Revisão da Literatura*), a etapa de preparo da amostra pode estar sujeita a erros pela contaminação, sendo que este fato pode ser verificado através dos valores dos brancos no procedimento.

Apesar do fato de todas as soluções absorvedoras investigadas apresentarem boa recuperação para cloreto, foi observado que os valores do branco eram relativamente altos para todas as soluções absorvedoras utilizadas. Na tentativa de solucionar este problema foi feita, novamente, a descontaminação de todos os materiais empregados no procedimento de decomposição por MIC (papel filtro e polietileno) e da vidraria utilizada (suportes de quartzo, haste de vidro para remover o suporte de quartzo do frasco). Adicionalmente, após a descontaminação do sistema utilizado para a decomposição por MIC com ácido nítrico concentrado, foi feita a descontaminação do mesmo, sob aquecimento, utilizando água. A etapa de secagem dos materiais foi feita utilizando argônio (sistema para decomposição por MIC) e capela de fluxo laminar (para secagem do papel filtro e polietileno).

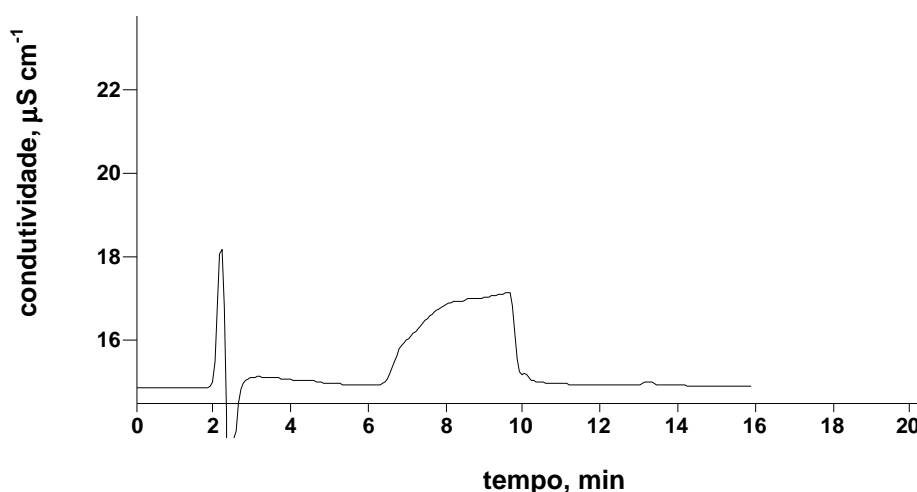
Após este procedimento, foi verificado que os valores para os brancos diminuíram significativamente, embora ainda permanecessem elevados para as soluções de carbonato de sódio, conforme mostra a Tabela 15. Para as soluções de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foram verificados valores de branco mais elevados quando comparado às outras soluções absorvedoras, sendo que este fato poderia estar relacionado à facilidade de encontrar cloreto associado a compostos de sódio. Desta forma, o limite de detecção seria aumentado se esta solução fosse utilizada.

Não foi verificada contaminação (concentração de Cl inferior a  $30 \mu\text{g l}^{-1}$ ), após a etapa de descontaminação, nas outras soluções absorvedoras utilizadas. Entretanto, a água foi escolhida como solução absorvedora em função da facilidade de operação, baixos valores de branco e possibilita que a concentração de cloreto na solução obtida após a decomposição possa ser determinada por outras técnicas, como ICP-MS e ICP OES, por exemplo. Se fosse utilizado  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  como solução absorvedora, possivelmente, poderia ocorrer interferências na determinação de cloreto em ICP-MS e ICP OES pelo carbono presente na solução.

**Tabela 15.** Concentração de cloreto nas soluções absorvedoras estudadas.

Solução absorvedora	Cloreto, $\mu\text{g l}^{-1}$	
	Antes da descontaminação	Após a descontaminação
H <sub>2</sub> O	40,1 ± 6,3	< 30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,1% (v/v)	72,4 ± 1,5	< 30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% (v/v)	78,0 ± 2,9	< 30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5% (v/v)	122,8 ± 21,9	< 30
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10 mmol l <sup>-1</sup>	98,5 ± 15,5	< 30
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25 mmol l <sup>-1</sup>	66,2 ± 11,3	< 30
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50 mmol l <sup>-1</sup>	91,7 ± 9,4	< 30
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100 mmol l <sup>-1</sup>	164,1 ± 21,2	< 30
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5 mmol l <sup>-1</sup>	77,2 ± 5,8	70,3 ± 4,8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 12,5 mmol l <sup>-1</sup>	96,9 ± 13,2	69,5 ± 5,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25 mmol l <sup>-1</sup>	82,9 ± 10,1	63,1 ± 4,7

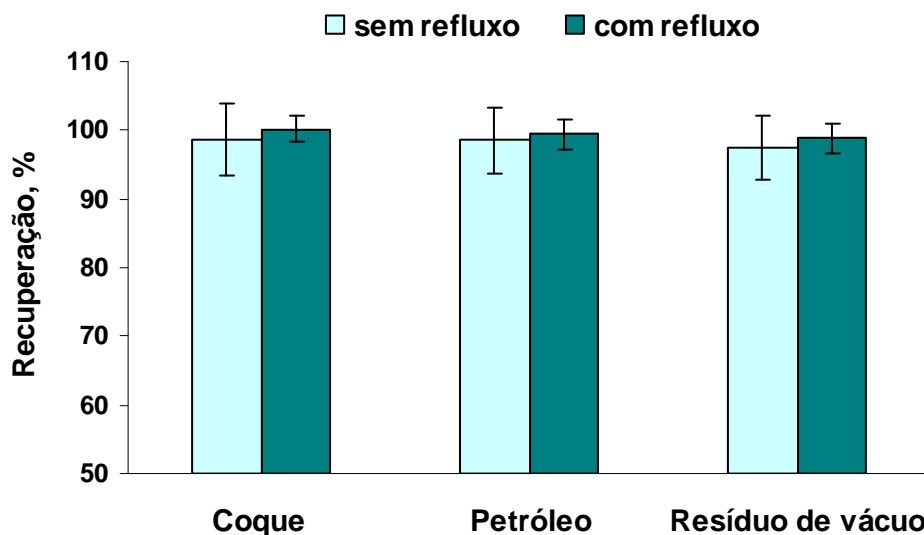
Adicionalmente, durante este estudo, foi verificado um alargamento do sinal quando foi determinada a concentração de cloreto por IC nas soluções de referência e nas amostras em (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nas diferentes concentrações, conforme se pode verificar na Fig. 22.



**Figura 22.** Cromatograma obtido para solução de referência de  $250 \mu\text{g l}^{-1}$  de cloreto em  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $25 \text{ mmol l}^{-1}$ .

O perfil do cromatograma obtido, quando são utilizadas soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , pode estar relacionado com a presença do íon amônio na solução, visto que o comportamento mostrado acima não foi verificado para as soluções em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sendo que este efeito era mais pronunciado quando foram utilizadas soluções com concentração de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  mais elevada. Desta forma, cabe destacar, que a escolha da água como solução absorvedora é extremamente importante, pois possibilita a determinação de cloreto por IC.

Posteriormente, foram feitos ensaios de recuperação para petróleo e resíduo de vácuo utilizando água como solução absorvedora e etapa de refluxo. Os resultados obtidos foram de  $100,2 \pm 1,9$ ,  $99,4 \pm 2,2$  e  $98,9 \pm 2,2\%$  para coque, petróleo e resíduo de vácuo, respectivamente. A Fig. 23 mostra as recuperações obtidas para todas as amostras estudadas, utilizando água como solução absorvedora e etapa de refluxo.



**Figura 23.** Recuperações obtidas em água para coque, petróleo extrapesado e resíduo de vácuo. Resultados representam a média e desvio padrão de três determinações.

De acordo com os ensaios de recuperação mostrados, destaca-se que, geralmente, melhores resultados eram obtidos (recuperação e RSD) quando a decomposição era seguida de uma etapa de refluxo, pois as paredes do frasco podem ser lavadas, juntamente com o suporte utilizado, sendo este fato bastante importante para a determinação de elementos voláteis, como cloreto, por exemplo.

Para avaliar a eficiência do procedimento de decomposição proposto, também foi feita a decomposição (por MIC) de material de referência certificado (CRM) de coque (BCR 181 - *Coking coal*), empregando água como solução absorvedora, para a posterior determinação de cloreto. A concordância com o valor certificado foi de  $98,8 \pm 3,5$  e  $100,3 \pm 1,9$  sem e com etapa e refluxo, respectivamente. Outros CRMs de carvão também foram decompostos pelo método proposto, utilizando água como solução absorvedora e etapa de refluxo para a determinação de cloreto por IC. A Tabela 16 mostra os resultados obtidos para todos os CRMs utilizados.

**Tabela 16.** Resultados obtidos para a decomposição dos CRMs por MIC e determinação de cloreto por IC.

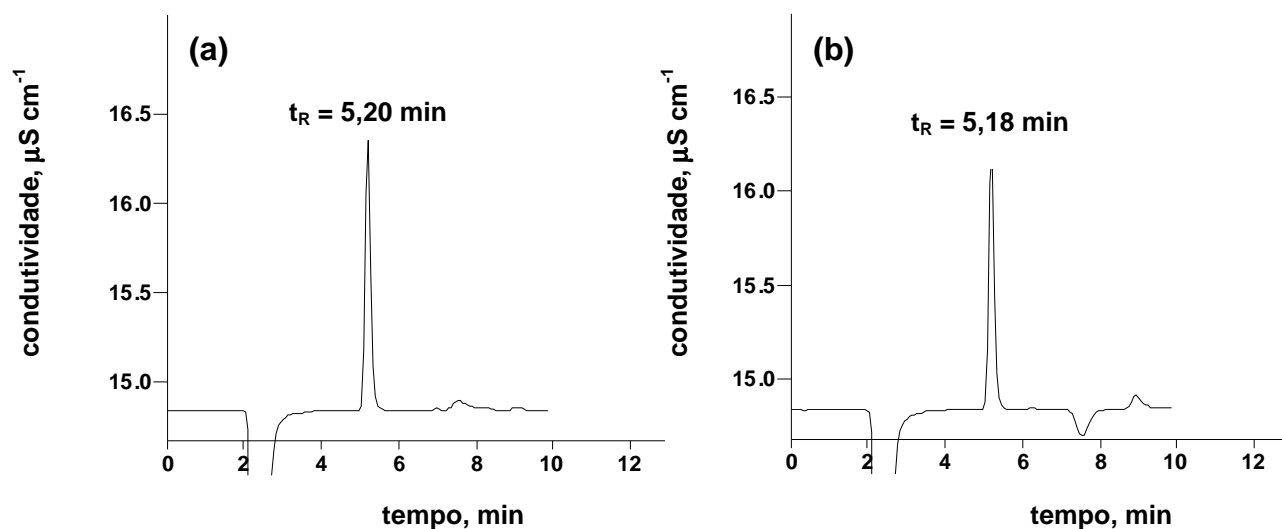
CRM	Valor certificado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor encontrado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Concordância, %
BCR 181	1380 $\pm$ 80	1384 $\pm$ 26	100,3
NIST 1632b	1260	1230 $\pm$ 24	97,6
NIST 1632c	1139 $\pm$ 41	1109 $\pm$ 21	97,4

Foram obtidas boas concordâncias entre o valor certificado e o valor informado com os resultados obtidos para o dois CRMs de carvão utilizados. Foi aplicado o teste *t-student* para comparação dos resultados obtidos com os valores certificados e foi verificado que não houve diferença estatística entre eles.

Em vista da indisponibilidade de material de referência com valor certificado para cloreto em petróleo e de resíduo de vácuo ou outra matriz com constituição semelhante que possuísse valor de cloreto certificado, não foi utilizado outro material de referência.

#### 4.4.1.5. pH das soluções absorvedoras antes e após a etapa de combustão

Quando a determinação de cloreto é feita por cromatografia de íons, é importante avaliar o pH da amostra para evitar possíveis danos à coluna ou causar modificação no tempo de retenção do analito. Para a coluna utilizada, o pH das amostras deveria estar entre 3 e 12, portanto o pH deveria ser superior a 3 para efetuar as determinações de cloreto nas amostras. Inicialmente, foi feito um estudo utilizando soluções de referência, com valores de pH diferentes, para verificar se ocorria alteração no tempo de retenção do cloreto em função do pH. Para a solução com pH 9, o pH foi ajustado com solução de NaOH. Foi observado, conforme mostra a Fig. 24, que o tempo de retenção ( $t_R$ ) não é modificado, significativamente, com a alteração do pH da amostra.



**Figura 24.** Cromatogramas obtidos para solução de referência de 250 µg l<sup>-1</sup> de cloreto em água em (a) pH 5 e (b) pH 9.

Posteriormente, foi avaliado o pH das soluções absorvedoras utilizadas antes e após a etapa de decomposição por combustão para 300 mg de coque. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 17.



**Tabela 17.** Determinação do pH em cada solução absorvedora antes e após a combustão.

Solução absorvedora	pH inicial	Combustão	pH final*
H <sub>2</sub> O	5,64	sem refluxo	1,63 ± 0,13
		com refluxo	1,40 ± 0,06
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,1% (v/v)	4,72	sem refluxo	1,65 ± 0,10
		com refluxo	1,47 ± 0,11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% (v/v)	4,81	sem refluxo	1,59 ± 0,06
		com refluxo	1,68 ± 0,37
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5% (v/v)	4,20	sem refluxo	1,54 ± 0,11
		com refluxo	1,43 ± 0,11
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10 mmol l <sup>-1</sup>	8,89	sem refluxo	1,80 ± 0,05
		com refluxo	1,64 ± 0,08
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25 mmol l <sup>-1</sup>	8,89	sem refluxo	6,33 ± 0,48
		com refluxo	2,34 ± 0,11
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50 mmol l <sup>-1</sup>	8,90	sem refluxo	6,72 ± 0,03
		com refluxo	6,35 ± 0,26
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100 mmol l <sup>-1</sup>	8,85	sem refluxo	7,99 ± 0,30
		com refluxo	7,00 ± 0,04
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5 mmol l <sup>-1</sup>	10,89	sem refluxo	1,61 ± 0,03
		com refluxo	1,81 ± 0,13
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 12,5 mmol l <sup>-1</sup>	11,05	sem refluxo	5,62 ± 0,10
		com refluxo	1,91 ± 0,40
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25 mmol l <sup>-1</sup>	11,18	sem refluxo	5,81 ± 0,25
		com refluxo	3,03 ± 1,40

\* Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

Observando a Tabela 17, pode-se verificar que o pH é sempre inferior após a decomposição por combustão, sendo que este fato pode estar associado à absorção dos gases formados na combustão (principalmente CO<sub>2</sub> e CO), levando à formação de ácido carbônico, o que justifica o decréscimo no valor do pH. Geralmente, o pH é um pouco mais elevado quando não é feita etapa de refluxo. Avaliando os resultados obtidos após a combustão, foi verificado que a partir da concentração de 25 mmol l<sup>-1</sup> para a solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (sem refluxo) o pH é superior a 3 e para soluções mais

concentradas, tanto com etapa de refluxo, o pH mantém-se superior a este valor. Para  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5 e  $12,5 \text{ mmol l}^{-1}$  o pH é mantido superior a 3 sem etapa de refluxo, no entanto para  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $25 \text{ mmol l}^{-1}$  o pH já é superior a 3. Para utilizar  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  (em qualquer concentração avaliada) foi necessário ajustar o pH das amostras, previamente à etapa de determinação. O pH das amostras foi ajustado, com solução de NaOH, para 5 pelo fato deste ser o pH das soluções de referência utilizadas para a construção da curva de calibração.

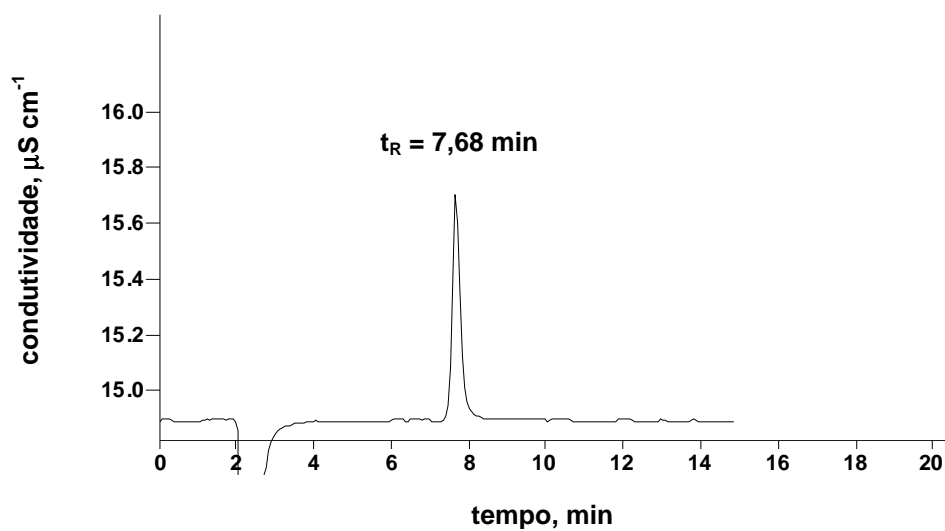
#### 4.4.1.6. Avaliação da possibilidade de formação de clorato após a combustão

Foi verificado por alguns autores<sup>39</sup> que alguns elementos, como iodo e bromo, poderiam ser oxidados durante a combustão da amostra a iodato e bromato, respectivamente. Desta forma, estes compostos não teriam o mesmo comportamento, por cromatografia de íons, que iodeto e brometo, que eram utilizados na construção da curva de calibração. Os autores não verificaram o mesmo comportamento para cloreto na solução absorvedora utilizada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

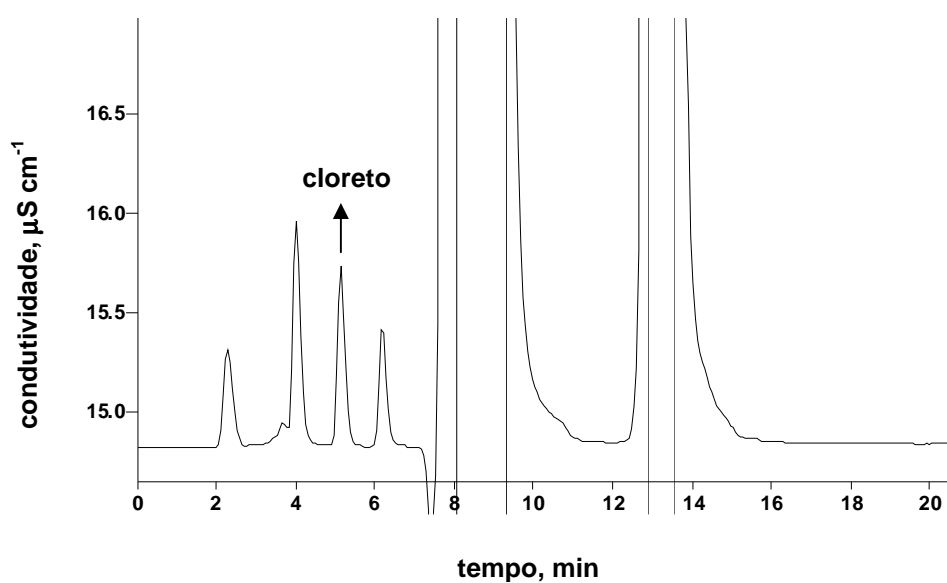
Para verificar se após a etapa de combustão havia formação de clorato, poderia ser feita a adição de uma solução de referência de clorato na amostra após a decomposição por combustão. Portanto, primeiramente, foi eluída uma solução de referência de clorato para verificar o tempo de retenção deste íon (Fig. 25) e foi verificado que a identificação do íon clorato adicionado na amostra decomposta não seria visualizada pela elevada concentração de nitrato presente. Na presença de nitrato, a escala de condutividade é excedida, sendo que íons que possuem tempo de retenção neste intervalo de tempo não são identificados.

Para solucionar este problema, foi feita a adição de clorato de potássio nas amostras. Pode-se supor que se o clorato adicionado fosse convertido quantitativamente a cloreto, dificilmente ocorreria a formação de clorato durante a decomposição por combustão. Desta forma, foi feita a determinação de cloreto por IC nas amostras (após a adição de clorato e decomposição por MIC). A Fig. 26 mostra o cromatograma obtido para a amostra de coque sem a adição de  $\text{KClO}_3$  e a Fig. 27 mostra o cromatograma obtido após a decomposição da amostra de coque com a adição de  $\text{KClO}_3$ .

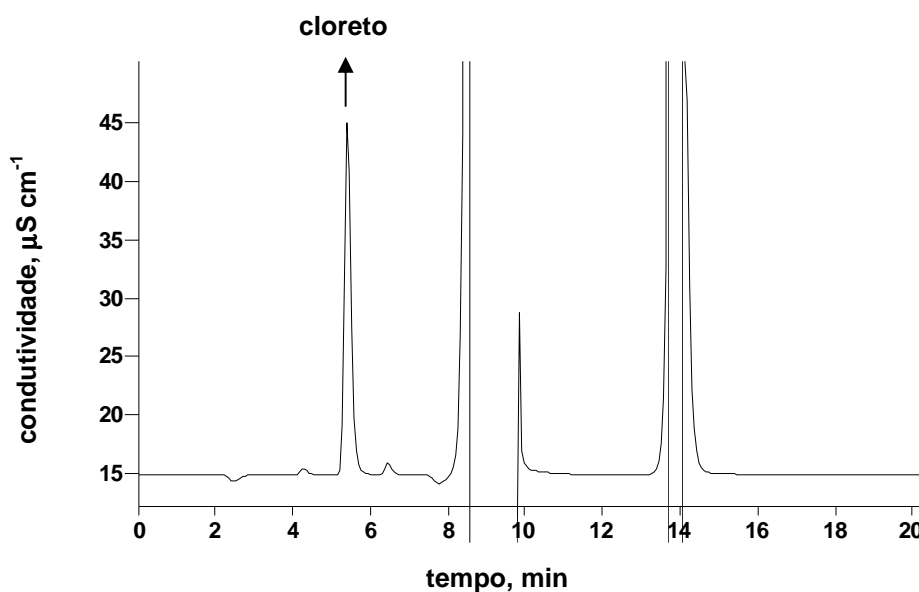
<sup>39</sup> Burns, D. T., Maitin, B. K., *Analyst* 108 (1983) 452-456.



**Figura 25.** Cromatograma obtido para solução de referência de  $250 \mu\text{g l}^{-1}$  de clorato em pH 5.



**Figura 26.** Cromatograma obtido para 300 mg de coque após a decomposição por MIC.



**Figura 27.** Cromatograma obtido para 300 mg de coque com adição de  $\text{KClO}_3$  após a decomposição por MIC.

Pode-se verificar que o clorato presente, inicialmente, na amostra de coque, foi convertido a cloreto na etapa de decomposição por combustão. Este fato pode ser observado pelo aumento significativo do sinal após a adição de, aproximadamente, 10 mg de clorato de potássio.

#### **4.4.1.7. Determinação de cloreto em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo por cromatografia de íons após a decomposição por combustão iniciada por microondas**

Após a otimização da etapa de decomposição por MIC e ajuste das condições cromatográficas, conforme mostrado na Tabela 18, foi feita a determinação de cloreto por cromatografia de íons nas amostras.

**Tabela 18.** Condições operacionais otimizadas para a decomposição por MIC e determinação de cloreto por IC.

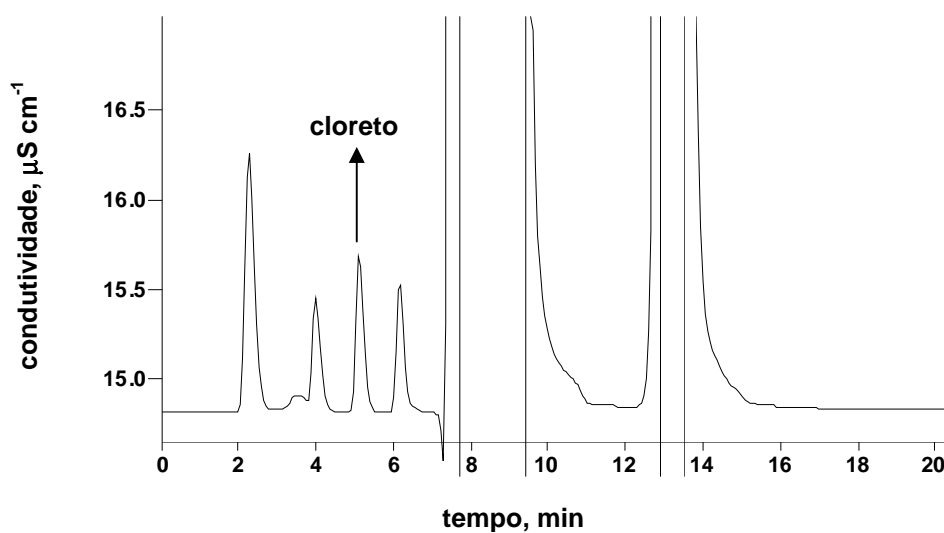
Parâmetro	Condições operacionais
<b>MIC</b>	
Solução absorvedora	H <sub>2</sub> O
Etapa de refluxo	Com etapa de refluxo (5 min)
Material para envolver amostra	Polietileno
Papel filtro	Baixo teor de cinzas (“sem cinzas”)
Iniciador de combustão	50 µl de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6 mol l <sup>-1</sup>
Pressão de oxigênio	20 bar
Massa de amostra	300 mg
<b>IC</b>	
Fase móvel	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3,2 mmol l <sup>-1</sup> ) e NaHCO <sub>3</sub> (1 mmol l <sup>-1</sup> )
Vazão da fase móvel	0,7 ml min <sup>-1</sup>
Alça de amostragem	100 µl
Escala de condutividade do detector	100 µS cm <sup>-1</sup>
Pressão normal da coluna	7-8 MPa
Faixa de pH coluna	3-12

Previamente à determinação, o pH das amostras foi determinado, sendo ajustado para  $5 \pm 1$  para evitar possíveis danos à coluna, visto que esta opera em uma faixa de pH entre 3 e 12. Nas Figs. 28, 29 e 30 pode-se verificar o perfil dos cromatogramas obtidos para petróleo, coque e resíduo de vácuo, após a decomposição.

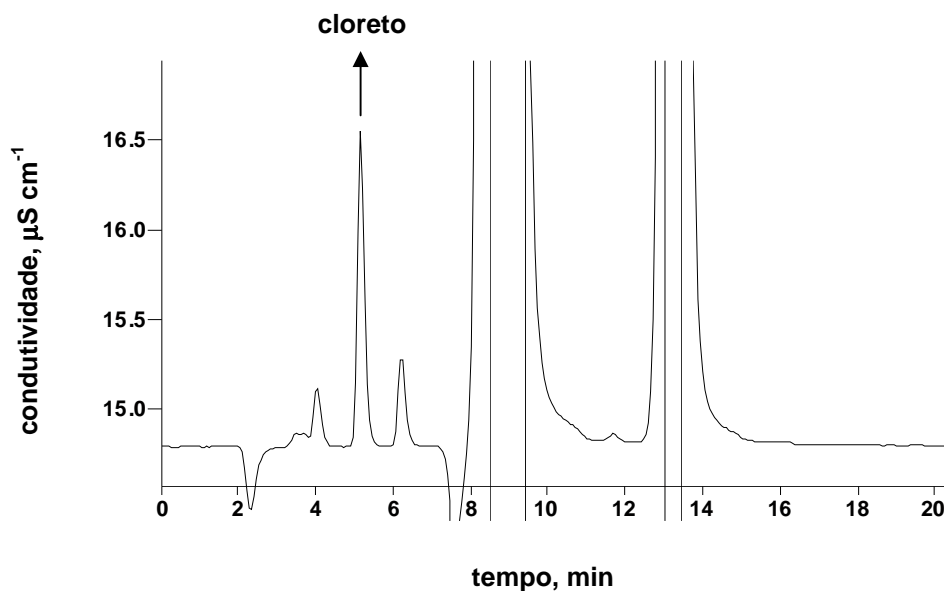
Observando os cromatogramas obtidos, pode-se verificar que, para todas as amostras, entre 8 e 13 min, aproximadamente, ocorre aumento significativo da condutividade, ultrapassando a escala estipulada, devido à concentração elevada de nitrato e sulfato presentes na amostra. É sabido que as amostras de petróleo e derivados possuem alta concentração de compostos de enxofre, desta forma, o teor de enxofre no petróleo utilizado foi fornecido pelo laboratório do TPAP e o valor encontrado foi de  $0,53 \pm 0,01\%$ .

O nitrato presente na solução, além de ser proveniente das amostras, pode estar relacionado com a adição de nitrato de amônio utilizado como iniciador de

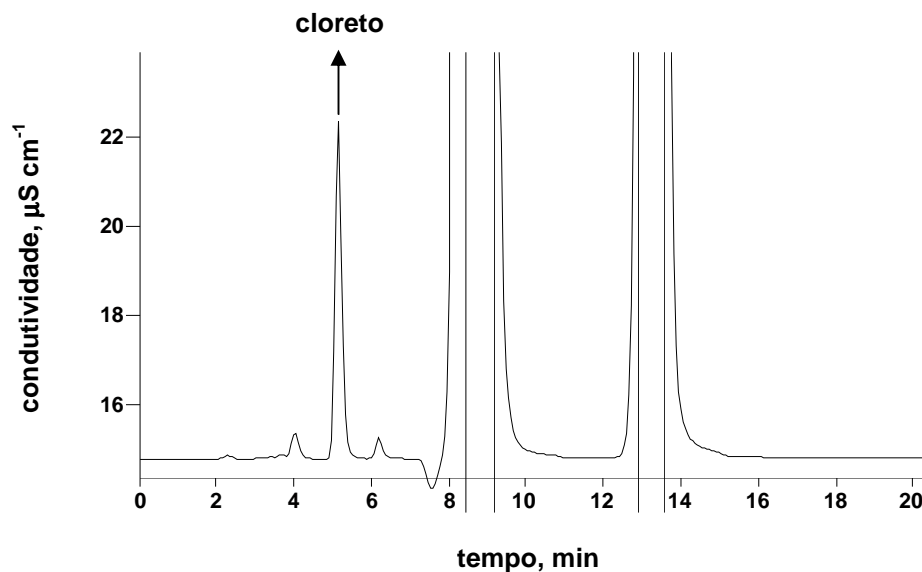
combustão e com a descontaminação dos frascos e dos suportes de quartzo que é feita com  $\text{HNO}_3$ . Infelizmente, não foi possível fazer a identificação dos sinais que eram eluídos juntamente com o sinal obtido para cloreto.



**Figura 28.** Cromatograma obtido para 300 mg de coque após a decomposição por MIC.



**Figura 29.** Cromatograma obtido para 208 mg de petróleo após a decomposição por MIC.



**Figura 30.** Cromatograma obtido para 278 mg de resíduo de vácuo após a decomposição por MIC.

Com a finalidade de demonstrar a eficiência da decomposição por combustão iniciada por microondas também foi feita a determinação de cloreto nas amostras após a decomposição por ICP OES para fins de comparação com a técnica de IC utilizada para a quantificação de cloreto. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 19.

**Tabela 19.** Concentração de cloreto presente nas amostras submetidas à decomposição por combustão iniciada por microondas.

Amostra	Cloreto (IC)*, $\mu\text{g g}^{-1}$	Cloreto (ICP OES)*, $\mu\text{g g}^{-1}$
Coque	$21,9 \pm 0,6$	$19,8 \pm 2,1$
Petróleo	$68,5 \pm 2,3$	$67,1 \pm 6,2$
Resíduo de vácuo	$227,3 \pm 8,1$	$223,9 \pm 12,8$

\* Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

Observando os valores encontrados, foi verificado que não houve diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%), comparando os resultados de cada amostra utilizando diferentes técnicas de detecção.

A concentração de cloreto na amostra de coque, após a etapa de homogeneização, foi de  $21,9 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$  enquanto que a concentração de cloreto

obtida na mesma amostra, sem aplicar etapa prévia de homogeneização, foi de  $15,4 \pm 1,6 \mu\text{g g}^{-1}$ . Desta forma, foi verificado que houve diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos. Adicionalmente, foi verificado que o desvio padrão obtido quando é feita etapa de homogeneização é significativamente inferior ao desvio padrão encontrado quando a etapa de homogeneização não é aplicada. Desta forma, é necessário aplicar uma etapa de homogeneização para a amostra de coque.

O limite de detecção e quantificação da técnica de IC foram 2 e  $5 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

#### **4.4.2. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação microondas**

Os procedimentos de decomposição por via úmida das amostras de coque, petróleo e resíduo de vácuo, descritos no item 3.6.1 (*Materiais e Métodos*), também foram feitos para efetuar uma posterior comparação com os resultados obtidos pelo emprego da metodologia proposta neste trabalho.

A concentração de cloreto, após a decomposição das amostras, foi determinada por ICP OES, conforme mostrado na Tabela 20, pela alta concentração de nitrato presente na amostra, o que dificulta a determinação por IC, conforme já mencionado no item 2.3.5 (*Revisão da Literatura*) e verificado por outros autores.<sup>83,133,143</sup>

Embora o teor de ácido presente na amostra também possa causar interferência na determinação de cloreto por ICP OES, esta interferência é menos crítica quando comparada à determinação por IC. Quando ICP OES é utilizada para determinar a concentração de cloreto em amostras com pH ácido, os desvios obtidos para as medidas são, relativamente, altos em virtude da possível perda do analito durante a etapa de nebulização.<sup>143</sup>

<sup>83</sup> Kaiser, E., Rohrer, J. S., Jensen, D., *J. Chromatogr. A* 920 (2001) 127-133.

<sup>133</sup> Saari-Nordhaus, R., Junior, J. M. A., *J. Chromatogr. A* 956 (2002) 15-22.

<sup>143</sup> Sundstrom, C., *J. Am. Chem. Soc.* 25 (1902) 184-186.



**Tabela 20.** Concentração de cloreto nas amostras após a decomposição por via úmida em sistema fechado.

Amostra	Cloreto*, $\mu\text{g g}^{-1}$
Coque	< LQ
Petróleo	20,5 $\pm$ 3,3
Resíduo de vácuo	70,3 $\pm$ 11,5

LQ = 15  $\mu\text{g g}^{-1}$  para cloreto por ICP OES; \* Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

Os desvios padrão obtidos nas determinações de cloreto por ICP OES foram, relativamente, elevados. Também foi verificado, que os resultados obtidos para decomposição por via úmida não foram concordantes com os resultados obtidos por decomposição por MIC, sendo que este fato pode estar associado à possíveis erros de medida por ICP OES causados pelo alto teor de ácido presente, o que acarreta em perda do sinal analítico.

Para verificar a eficiência do método de decomposição, também foi feita a decomposição por via úmida do BCR 181 e após, a concentração de cloreto foi determinada por ICP OES, sendo que o resultado obtido foi de 494,3  $\pm$  19,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  (concordância de 35,8% com o valor certificado). Desta forma, foi observado que o método de decomposição por via úmida não foi eficiente para a decomposição da amostra, podendo ocorrer perda do analito durante a decomposição, juntamente com interferências na etapa de determinação devido à concentração de ácido presente na solução final.

#### 4.5. DETERMINAÇÃO DE CARBONO RESIDUAL

As soluções obtidas após a decomposição por via úmida e por MIC, não apresentavam resíduos aparentes. No entanto, o aspecto límpido de uma solução não significa que a decomposição foi eficiente. Portanto, o teor de carbono residual foi determinado nas amostras decompostas.

A determinação do teor de carbono residual foi feita por ICP OES, conforme descrito no item 3.7. (*Materiais e Métodos*). O teor de carbono residual foi determinado, utilizando a linha de emissão do carbono em 193,091 nm e 247,857 nm. Contudo, optou-se por apresentar os resultados obtidos através do uso da linha

de emissão do carbono em 193,091 nm, por haver possível interferência causada por ferro na outra linha de emissão do carbono. Ítrio foi adicionado como padrão interno para corrigir possíveis interferências causadas na etapa de transporte da amostra ao plasma.<sup>69</sup>

O teor de carbono residual não pôde ser determinado nas soluções obtidas após a decomposição por MIC, quando foi utilizado  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  como soluções absorvedoras pela presença de carbono nas amostras. Portanto, o teor de carbono residual, nas amostras decompostas por MIC, foi determinado nas amostras onde foi utilizada água como soluções absorvedoras e estes valores foram inferiores ao limite de quantificação da técnica.

Os resultados de carbono residual obtidos, tanto para a decomposição por MIC, como para a decomposição por via úmida, estão mostrados na Tabela 21.

**Tabela 21.** Teor de carbono residual nas amostras após a decomposição por via úmida em sistema fechado e decomposição por MIC.

Amostra	Teor de carbono residual, %	
	Decomposição por via úmida	MIC
Coque	11,4 ± 0,5	< LQ
Petróleo	8,7 ± 0,8	< LQ
Resíduo de vácuo	18,2 ± 1,2	< LQ

LQ = 0,6% (m/m) para carbono por ICP OES.

Foi possível verificar que utilizando o procedimento de decomposição por via úmida em sistema fechado, os teores de carbono residual foram, significativamente, mais elevados quando comparado com os teores encontrados empregando a decomposição por combustão iniciada por microondas. Este fato demonstra a eficiência de decomposição do sistema utilizado para a decomposição das amostras estudadas.

<sup>69</sup> Gouveia, S. T., Silva, F. V., Costa, L. M., Nogueira, A. R. A., Nóbrega, J. A., *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.

#### 4.6. DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM PETRÓLEO PELO MÉTODO OFICIAL INDICADO PELA NORMA ASTM D 6470-99

Esta metodologia foi executada no laboratório de TPAP do Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRÁS). Durante a execução do procedimento<sup>21</sup>, foi utilizada uma massa de, aproximadamente, 20 g de petróleo e foi feita uma mistura desta com tolueno. A mistura foi aquecida em um balão e feita a adição de álcool etílico e acetona. A mistura resultante foi aquecida até entrar em ebulição e, após, o aquecimento foi interrompido para que fosse feita a adição de água e o aquecimento foi mantido por 15 min. Posteriormente, o aquecimento foi interrompido e foi observada a separação de fases. A fase aquosa foi recolhida através de um dreno no balão de aquecimento.

Após a separação da fase aquosa, foi retirada uma alíquota de 50 ml desta e feita a determinação de cloreto por titulação potenciométrica, onde a concentração de NaCl encontrada foi de  $0,011 \pm 0,002\%$  (m/m), o que equivale a  $66,8 \pm 1,3 \mu\text{g g}^{-1}$  de cloreto. Este método de preparo da amostra é bastante sujeito à riscos de projeção da amostra durante o aquecimento, é moroso, além de utilizar grandes quantidades de solventes tóxicos e elevada massa de amostra. Cabe destacar que a norma não menciona a aplicação desta metodologia para petróleos extrapesados ou para resíduo de vácuo, portanto, a eficiência da extração de cloreto para este tipo de óleo, pode não ser satisfatória. Adicionalmente, a norma recomenda que sejam utilizados petróleos com concentração de cloreto entre 0,0005 e 0,15% (m/m), sendo que este método pode não ser apropriado para avaliar a concentração de cloreto em petróleos que passaram por um processo de remoção de sal (dessalgação), já que a concentração de cloreto nestas amostras pode ser inferior à faixa de concentração recomendada pelo método. Além disso, a técnica de detecção utilizada possui um limite de detecção de  $2 \mu\text{g g}^{-1}$  para cloreto, não permitindo que seja feita a determinação deste elemento em baixas concentrações na amostra.

<sup>21</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 6470-99, 2004.

#### 4.7. EXTRAÇÃO DE CLORETO COM ÁGUA UTILIZANDO FORNO DE MICROONDAS COM SISTEMA FECHADO

Na literatura, são encontrados trabalhos onde é feita uma extração, utilizando água, soluções alcalinas ou ácidas, para remover o cloreto presente na amostra, sendo que esta solução é, posteriormente, analisada por uma técnica de detecção adequada.<sup>40,67,116,125</sup> A eficiência dos procedimentos de extração, geralmente, é significativamente afetada pelo tipo de amostra, elemento a ser determinado, juntamente com a concentração deste na amostra, tempo de extração e da solução extratora utilizada.<sup>40</sup>

Não foi encontrado trabalho na literatura utilizando extração para a remoção de cloreto em resíduo de vácuo. Entretanto, para amostra de coque existe um trabalho na literatura onde é feita a extração com água, sob aquecimento à 100 °C, para a extração do cloreto presente. Porém, os autores verificaram que utilizando este procedimento, somente 35% (aproximadamente) do cloreto total presente na amostra foi extraído.<sup>37</sup> Para amostra de petróleo foi aplicada uma extração com acetona e água para posterior determinação de cloreto por titulação através do método de Mohr.<sup>103</sup> O teor de NaCl encontrado nos óleos variou entre 0,5 e 0,8 g l<sup>-1</sup>. No entanto, o autor não fez comparação do resultado obtido pela extração com outras técnicas de preparo da amostra.

Para avaliar a eficiência de processos de extração para a posterior determinação de cloreto na solução obtida, foram feitos procedimentos empregando aquecimento com radiação microondas, em substituição ao aquecimento convencional, e uso de água como solução extratora. Foi utilizado o mesmo programa de aquecimento para as três amostras estudadas neste trabalho (coque, petróleo e resíduo de vácuo), conforme mostrado no item 3.6 (*Materiais e Métodos*). As determinações de cloreto, após as extrações também foram feitas por IC. Para coque, petróleo extrapesado e resíduo de vácuo, o teor de cloreto encontrado foi de  $9,1 \pm 0,7$ ,  $43,7 \pm 8,0$  e  $66,7 \pm 8,0$   $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. É importante salientar, que para a amostra de coque, foi observado neste trabalho um comportamento semelhante ao verificado por outros autores<sup>37</sup> no processo de extração de cloreto

<sup>40</sup> Buykx, S. E. J., van de Hoop, M. A. G. T., Joode, P., *J. Environ. Monit.* 6 (2004) 552-558.

<sup>67</sup> Ginsburg, L., Pasztor, L. C., *Anal. Chem.* 30 (1958) 2039-2040.

<sup>116</sup> Muralidharan, S., Vedalaksmi, R., Saraswathi, V., Joseph, J., Palaniswamy, N., *Build. Environ.* 40 (2005) 1275-1281.

<sup>125</sup> Pavlík, V., *Cement Concrete Res.* 30 (2000) 895-906.

<sup>37</sup> Bridge, S. W., *Analyst* 40 (1915) 143-146.

<sup>103</sup> Matthews, R. R., *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (1921) 325-326.

utilizando água e aquecimento. Conforme já mencionado, os autores reportam que somente 35% do cloreto foi extraído neste procedimento. Neste trabalho, foi verificado que, utilizando extração com aquecimento por radiação microondas e água como solução extratora, a recuperação de cloreto no coque foi de, aproximadamente 41%.

Adicionalmente, o procedimento de extração utilizando água e aquecimento por radiação microondas também foi aplicado para o BCR 181. Após a extração, a concentração de cloreto também foi determinada por IC e foi verificado que somente 34,4% ( $475 \mu\text{g g}^{-1}$ ) do cloreto presente na amostra foi extraído. Portanto, pode-se verificar que o resultado obtido para o CRM é concordante com a fração de cloreto que foi extraída da amostra de coque utilizada, desta forma, este método não é eficiente para a remoção do cloreto neste tipo de amostra.

#### **4.8. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA O PREPARO DAS AMOSTRAS**

Com a finalidade de demonstrar a eficiência da decomposição por combustão iniciada por microondas, proposto para coque, petróleo extrapesado e resíduo de vácuo, foi feita uma comparação com os resultados obtidos entre todos os métodos de preparo de amostras utilizados neste trabalho (extração com aquecimento por radiação microondas, decomposição por via úmida e decomposição por MIC). Para a amostra de petróleo, também foi feita a comparação com a norma recomendada para extração de cloreto em petróleo pelo método da ASTM.<sup>21</sup> Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 22.

---

<sup>21</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 6470-99, 2004.

**Tabela 22.** Concentração de cloreto determinada utilizando diferentes métodos de preparo de amostra.

Amostra	Cloreto**, $\mu\text{g g}^{-1}$			
	MIC	Via úmida	Extração com microondas	ASTM D 6470
Coque	$21,9 \pm 0,6$	< LQ	$9,1 \pm 2,7$	*
Petróleo	$68,5 \pm 2,3$	$20,5 \pm 3,3$	$43,7 \pm 8,0$	$66,8 \pm 1,3$
RV	$227,3 \pm 8,1$	$70,3 \pm 11,5$	$66,7 \pm 8,0$	*

LQ =  $15 \mu\text{g g}^{-1}$  para cloreto por ICP OES; \* Não determinado; \*\* Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

Conforme observado, não houve diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos pelo procedimento de decomposição proposto e pela metodologia oficial para a decomposição de petróleo. Deste modo, o método de decomposição por combustão iniciada por microondas e determinado por IC é adequado para a determinação de cloreto. Além disso, este procedimento, se comparado à metodologia oficial, apresenta algumas vantagens, dentre estas, o uso da decomposição em sistema fechado, proporcionando, assim, menores riscos de perdas e/ou contaminação. Adicionalmente, o procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas é mais rápido, pois este procedimento tem duração de 25 min, considerando 5 min de aquecimento (queima + refluxo) e 20 min de arrefecimento, além de utilizar massas menores de amostra e evitar o uso de reagentes em excesso. Cabe ressaltar, que o procedimento proposto possibilita a decomposição simultânea de até oito amostras por ciclo. Pode-se evidenciar, também, que os teores de carbono residual determinados são relativamente baixos quando comparado com os determinados nas soluções decompostas por via úmida. Para as amostras de coque e resíduo de vácuo, não foi possível comparar os resultados obtidos com metodologias oficiais, visto que estas não são reportadas na literatura.

Também foi verificado que quando a decomposição por via úmida foi empregada para as três amostras estudadas, os resultados obtidos foram, significativamente, inferiores aos obtidos por decomposição por MIC. Este fato pode estar relacionado à erros de medida causados pelo teor de ácido presente nas amostras e não à técnica de decomposição. Nos procedimentos de extração também foram verificados resultados abaixo do esperado para todas as amostras.

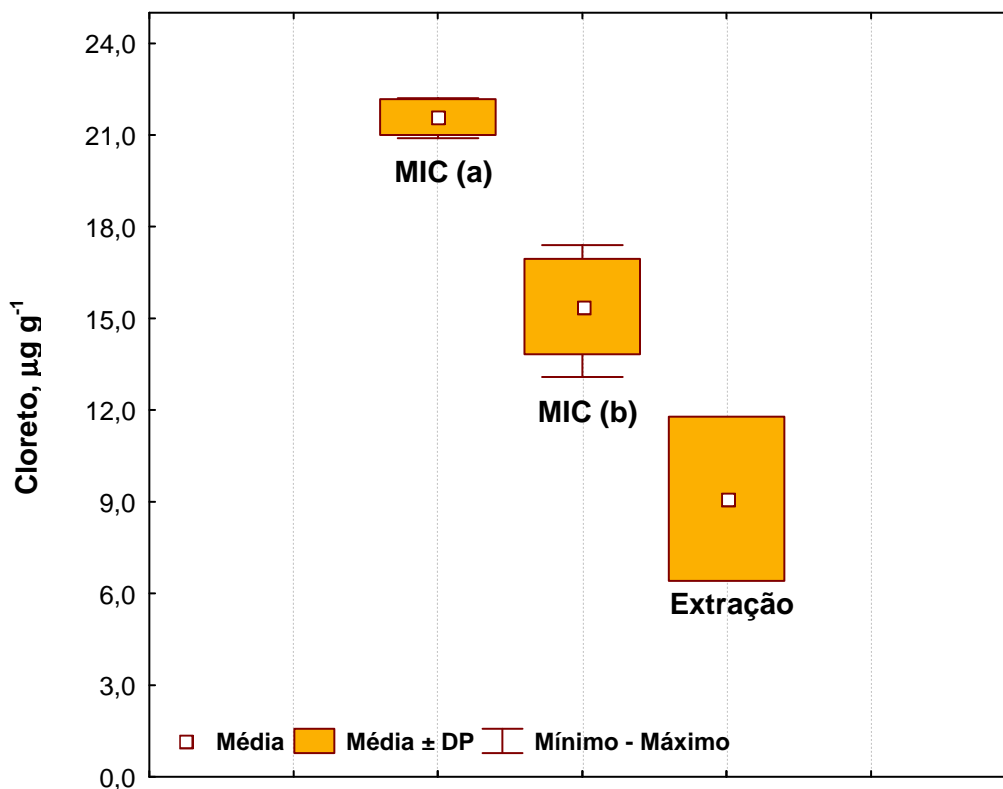
Entretanto, conforme já mencionado, esses procedimentos são influenciados, significativamente, pela composição da amostra.

#### 4.8.1. Avaliação estatística dos resultados

Após a determinação de cloreto nas amostras utilizadas neste trabalho, empregando diferentes técnicas de preparo de amostra, foi feita uma avaliação estatística dos resultados obtidos para cada amostra. Para isto, foi aplicado o teste ANOVA - fator único, com intervalo de confiança de 95% para comparação dos resultados e os dados também foram plotados em um gráfico (box whiskers) para melhor visualização.

Para o coque foi feita a comparação dos resultados obtidos entre decomposição por MIC e extração com água e aquecimento por radiação microondas. Adicionalmente, foi feita a comparação dos resultados obtidos utilizando etapa de homogeneização da amostra e a amostra *in natura*. Conforme já mencionado (item 4.4.1.7), foi verificado que houve diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados de cloreto, utilizando ou não a etapa de homogeneização da amostra. A Fig. 31 mostra a comparação dos resultados obtidos entre os métodos de preparo de amostra para coque.

## Métodos de preparo de amostra - Coque

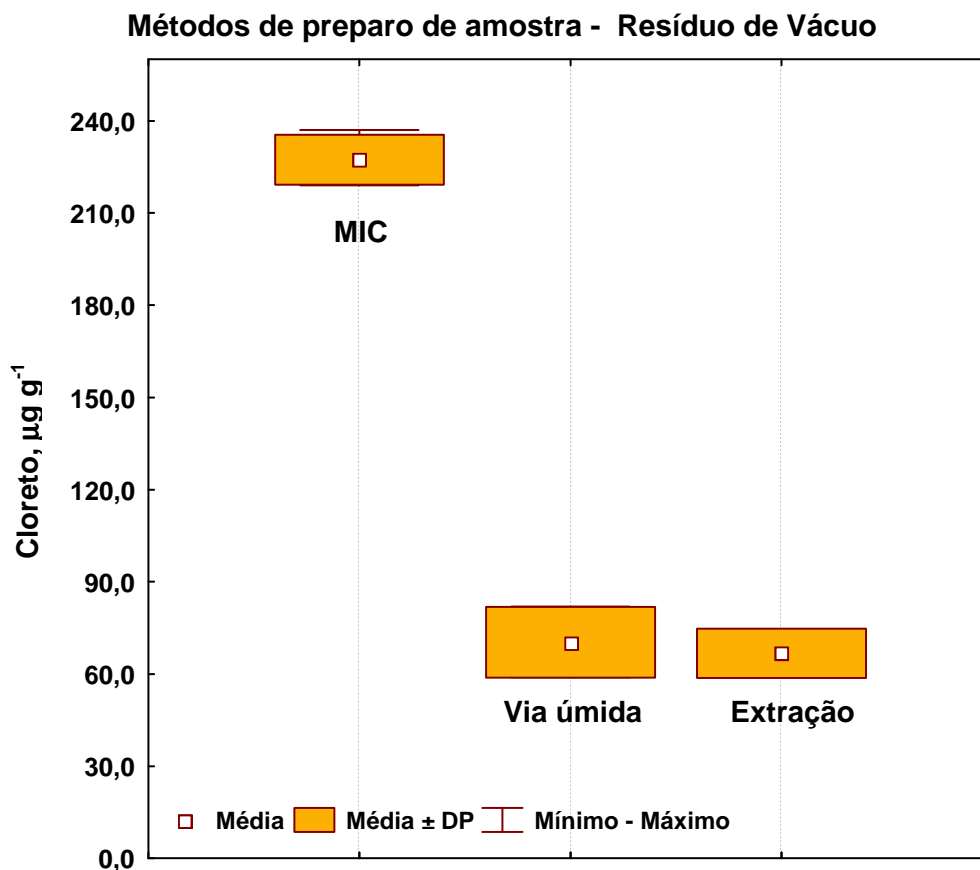


**Figura 31.** Comparação dos resultados obtidos para coque utilizando diferentes métodos de preparo de amostra, sendo MIC (a) após a etapa de homogeneização da amostra e MIC (b) utilizando a amostra *in natura*.

Pode-se verificar que o resultado obtido por extração com água foi bastante inferior ao obtido por MIC. Aplicando o teste *t-student* (com intervalo de confiança de 95%), foi verificado que houve diferença significativa entre os resultados obtidos entre MIC (com etapa de homogeneização) e extração com água. Desta forma, pode-se constatar que o método de extração não foi eficiente (conforme já mencionado no item 4.7) para a remoção do cloreto no coque.

Para o RV, foi feita a comparação entre os resultados obtidos por MIC, extração e decomposição por via úmida. Pode-se verificar que os resultados obtidos por decomposição por via úmida e extração com água foram bastante inferiores aos obtidos por MIC. A Fig. 32 mostra a comparação dos resultados obtidos entre os métodos de preparo de amostra para o RV.

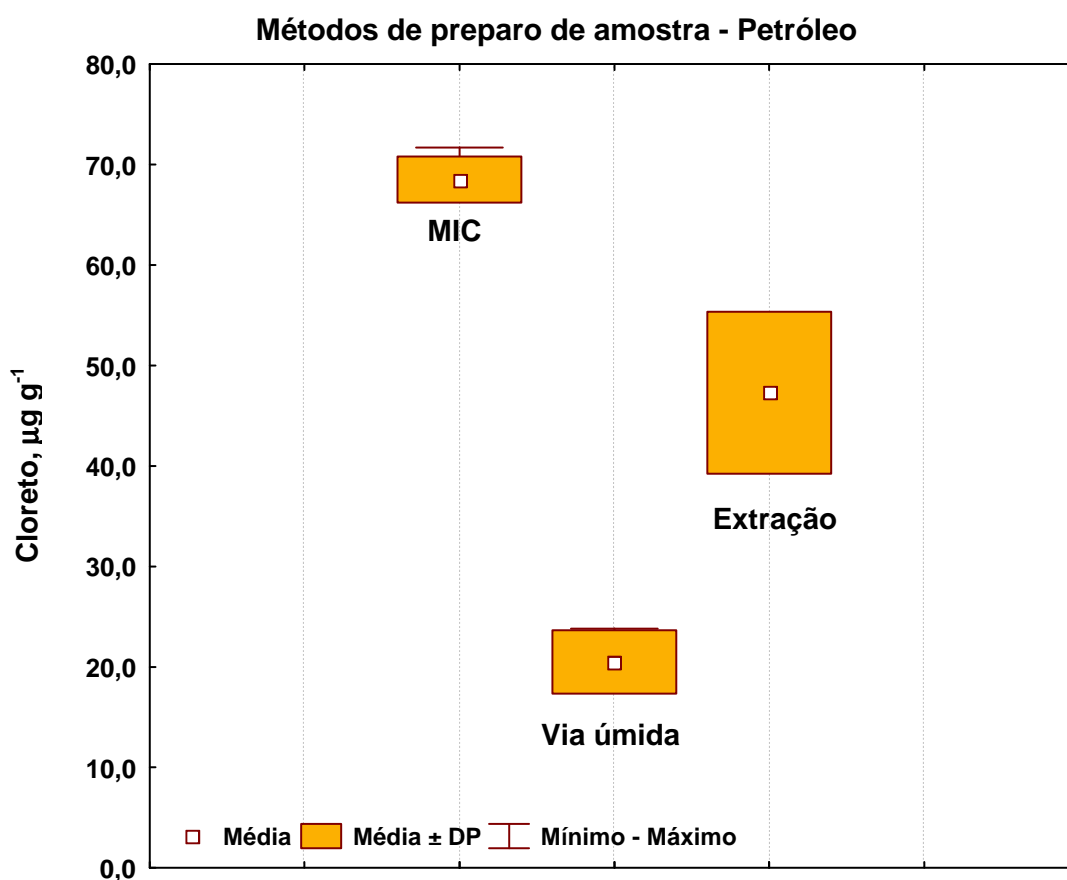




**Figura 32.** Comparação dos resultados obtidos para resíduo de vácuo utilizando diferentes métodos de preparo de amostra.

Aplicando o teste ANOVA, foi verificado que houve diferença significativa entre os resultados obtidos entre MIC e extração com água e MIC e decomposição por via úmida. Entretanto, comparando a extração com água e decomposição por via úmida não houve diferença significativa entre os resultados. Conforme já foi mencionado, o método de extração e decomposição por via úmida também não foram eficientes para este tipo de amostra.

Para o petróleo, foi feita a comparação dos resultados obtidos entre decomposição por MIC, via úmida e extração com água. Através da comparação dos resultados pelo teste ANOVA, foi observado que houve diferença significativa entre os resultados obtidos. Entretanto, o método proposto neste trabalho e o método da ASTM apresentaram uma boa correlação entre os resultados, sendo que não houve diferença significativa entre eles (conforme já mencionado). A Fig. 33 também mostra a comparação entre os resultados obtidos para cada método de preparo de amostra.



**Figura 33.** Comparação dos resultados obtidos para petróleo utilizando diferentes métodos de preparo de amostra.

Analisando a Fig. 32 pode-se verificar que, da mesma forma que as amostras de coque e RV, os métodos de extração e decomposição por via úmida não foram eficientes.

## CONCLUSÕES

---

O método de decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas é adequado para a decomposição de petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo por MIC para a posterior determinação de cloreto por IC. Cabe destacar que, previamente à decomposição das amostras, foi feito um estudo do material adequado para ser utilizado para envolver o petróleo e o resíduo de vácuo na etapa de combustão (filme de polietileno, cápsulas de policarbonato e de metilcelulose e parafilm M<sup>®</sup>), sendo que foi encontrada grande dificuldade na escolha de um material devido à contaminação com cloreto. Com base nos resultados obtidos o filme de polietileno foi o material escolhido para os testes subsequentes. Foram obtidas recuperações superiores a 95% para todas as soluções absorvedoras utilizadas (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Entretanto, a recuperação foi superior a 97% quando foi utilizada uma etapa de refluxo após a combustão. A água foi escolhida como solução absorvedora por proporcionar maior facilidade de operação, baixa contaminação com cloreto, não apresentar interferências na determinação por IC. Além disso, o uso de outras soluções absorvedoras poderia causar contaminação ou interferências na determinação de cloreto por IC, como é o caso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectivamente. A concordância com valores de referência para material certificado de coque (BCR 181 - *coking coal*) foi superior a 99% com etapa de refluxo. No sistema de decomposição utilizado, o tempo necessário para a combustão é, apenas, 5 min (com etapa de refluxo) e 20 min de arrefecimento, além de permitir que seja feita a decomposição de oito amostras, simultaneamente. O teor de carbono residual é, significativamente, inferior à decomposição por via úmida em sistema fechado. Uma vantagem adicional é que a solução absorvedora escolhida é compatível com outras técnicas de determinação (por exemplo, ICP OES). Também foram avaliados outros procedimentos para extração do cloreto presente na amostra, como extração com água utilizando aquecimento por radiação microondas (para todas as amostras) e extração segundo o método da ASTM D 6470 (para petróleo). Foram obtidos resultados concordantes para a concentração de cloreto no petróleo utilizando o método ASTM e a metodologia proposta neste trabalho. Entretanto, o método da ASTM possui algumas desvantagens quando comparado à metodologia proposta, como por exemplo, tempo de execução elevado, utiliza elevada massa de amostra, o limite de detecção da técnica de determinação (titrimetria) é superior à

---

IC, além de permitir a extração de apenas uma amostra por vez. Os resultados obtidos por decomposição por via úmida também não foram satisfatórios, sendo que foi verificado que ocorrem erros na determinação por ICP OES provenientes do alto teor de ácido nas amostras decompostas. Portanto, de acordo com os resultados obtidos para o procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas, pode-se verificar que a metodologia proposta pode ser empregada para a decomposição de petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo para a determinação de cloreto.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Adeyemo, D. J., Umar, I. M., Funtua, I. I., Thomas, S. A., Agbaji, E. B., Trace multielement content of some crude oils by instrumental neutron activation analysis techniques, *Instrum. Sci. Technol.* 32 (2004) 681-687.
2. Al-Abachi, M. Q., Salih, E. S., Indirect spectrophotometric method for the microdetermination of chlorine or bromine in organic compounds using 1,5-diphenyl carbazide, *Analyst* 112 (1987) 485-488.
3. Allah, P., Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 63 (1991) 1497-1498.
4. Allaway, W. H., Cary, E. E., Determination of submicrogram amounts of selenium in biological materials, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1359-1362.
5. Al-Swaidan, H. M., Trace determination of vanadium and nickel in Saudi Arabian petroleum and petroleum products by microemulsion ICP-MS, *At. Spectr.* 14 (1993) 170-173.
6. Amoli, H. Salar, Porgam, A., Sadr, Z. B., Mohanazadeh, F., Analysis of metal ions in crude oil by reversed-phase high performance liquid chromatography using short column, *J. Chromatogr. A* 1118 (2006) 82-84.
7. Amorin, F. A. C., Welz, B., Costa, A. C. S., Lepri, F. G., Vale, M. G. R., Ferreira, S. L. C., Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques, *Talanta* 72 (2007) 349-359.
8. Anderson, R., Sample pretreatment and separation, analytical chemistry by open learning, John Wiley & Sons, New York, 1987; a 61, b 81-124.
9. Andrew, M., Burholt, I. M. V., Kernoghan, N. J., Lynch, T. P., Mackison, R., Mealor, D., Price, J. A., Schofield, P., Simultaneous determination of sub-mg/l levels of sulphur and chlorine in liquid hydrocarbons by a coupled combustion-ion chromatography technique, *J. Chromatogr.* 640 (1993) 111-125.

10. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 129-00 – Standard test method for sulfur in petroleum products (general bomb method), 2000.
11. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1552-95 – Standard test method for sulfur in petroleum products (high-temperature method), 1995.
12. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3230-99 (reapproved 2004) - Standard test method for salts in crude oil (electrometric method), 2004.
13. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, 1996.
14. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-00 Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration, 2000.
15. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4929-04 - Standard test method for determination of organic chloride content in crude oil, 2004.
16. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02 Standard test method for trace metals in petroleum coke by atomic absorption, 2002.
17. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5384-95 (reapproved 2000) – Standard test method for chlorine in used petroleum products (Field test kit method), 2000.
18. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98 (reapproved 2003) Standard test method for trace metals in petroleum coke by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES), 2003.
19. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5808-03 - Standard test method for determining organic chloride in aromatic hydrocarbons and related chemicals by microcoulometry, 2003.
20. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99 Standard test method for determination of trace metals in petroleum coke by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, 1999.
21. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470-99 (reapproved 2004) - Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric method), 2004.

22. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 808-05 – Standard test method for chlorine in new and used petroleum products (Bomb method), 2005.
23. Anton Paar GmbH, Multiwave 3000 microwave sample preparation system, Software version v1.27-Synt, Graz, Austria (2003).
24. Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.
25. Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.
26. Barin, J. S., Flores, E. M. M., Knapp, G., Trends in sample preparation using combustion techniques, in: Arruda, M. A. Z. (Ed.), Trends in sample preparation, Nova Science, New York, 2006.
27. Barnard, J. A., Bradley, J. N., Flame and combustion, 2<sup>th</sup> ed., Chapman and Hall, New York, 1985, 163-172.
28. Barney, J. E., Bergmann, J. G., Tuskan, W. G., Rapid determination of phosphorus in motor oils and additives, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1394-1396.
29. Bartz, F. R., Dissertação de mestrado, Combustão iniciada por microondas e determinação em linha de cádmio e chumbo em plantas por espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2007.
30. Belcher, R., Campbell, A. D., Gouverneur, P., MacDonald, A. M. G., Submicro-methods of organic analysis – Determination of sulphur by oxygen-flask method, *J. Chem. Soc.* (1962) 3033-3037.
31. Belcher, R., Fildes, J. E., Titrimetric methods for the micro determination of sulphur and halogens in organic compounds by the rapid combustion procedure - III. The simultaneous determination of sulphur and the halogens, *Anal. Chim. Acta* 26 (1962) 155-162.

32. Belcher, R., Ingram, G., An apparatus for the micro-determination of sulphur and halogens in organic compounds by the rapid combustion process, *Anal. Chim. Acta* 7 (1952) 319-323.
33. Berna, A. C. S., Moran, V. C., Guzmán, E. T. R., Yacamán, M. J., Asphaltene aggregation from vacuum residue and its content of inorganic particles, *Petr. Sci. Technol.*, 24 (2006) 1055-1066.
34. Bettinelli, M., Spezia, S., Bizzarri, G., Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of the sample in a microwave oven, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 555-560.
35. Borszéli, J., Knapp, G., Halmos, P., Bartha, L., Sample preparation procedure for the determination of sulphur and trace metals in oil products by the ICP with a minitorch using emulsions, *Mikrochim. Acta* 108 (1992) 157-161.
36. Bressani, F. A., Silva, H. O., Nóbrega, J. A., Costa, L. M., Nogueira, A. R. A., Digestão de óleo lubrificante encapsulado em forno de microondas com radiação focalizada por adição de amostra ao reagente pré-aquecido, *Quím. Nova* 29 (2006) 1210-1214.
37. Bridge, S. W., The soluble chlorides and total chlorine in some english cokes, *Analyst* 40 (1915) 143-146.
38. Bu, Xiaodong, Wang, T., Hall, G., Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.
39. Burns, D. T., Maitin, B. K., Improvements to the oxygen flask combustion procedure for assay of halogenated organic compounds, *Analyst* 108 (1983) 452-456.
40. Buykx, S. E. J., van de Hoop, M. A. G. T., Joode, P., Simultaneous extraction of bromide, chloride, fluoride and sulfate from soils, waste- and building materials, *J. Environ. Monit.* 6 (2004) 552-558.
41. Carel, A. B., Whitaker, M. J., Colorimetric method measures organic chloride in naphta fraction of crude oil, *Oil Gas J.* (1982) 269-272.



42. Chang, Y. N., Wei, F. I., High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 3693-3698.
43. Coetzee, P. P., Taljaard, I., Determination of trace quantities of chloride in oil by ion chromatography, *S. Afr. J. Chem.* 43 (1990) 107-109.
44. Collins, C. H., Braga, G. L., Bonato, P. S., Fundamentos de Cromatografia, Ed. UNICAMP, Campinas, 2006, 103-105.
45. Coomber, R., Webb, J. R., Comparison of low temperature radiofrequency ashing with other methods of organic sample oxidation for determination of sodium in an acrylic fibre, *Analyst* 95 (1970) 668-669.
46. Cortés-Peña, M. A., Pérez-Arribaz, L. V., Leon-González, M. E., Pólo-Díez, L. M., Determination of chlorine and bromine in automotive shredder residues by oxygen bomb and ion chromatography, *Waste Manage. Res.* 20 (2002) 302-307.
47. Costa, A. C. S., Krug, F. J., Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos, in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 125-144.
48. Crafford, A. M., Robertson, J. D., Crane, S. B., Spate, V. L., Neutron activation analysis of mercury in petroleum distillates, *Abstr. Paper Am. Chem. Soc.* 228 (2004) U9-U9 part 2.
49. Czarnecki, J., Moran, K., On the stabilization mechanism of water-in-oil emulsions in petroleum systems, *Energy Fuels* 19 (2005) 2074-2079.
50. Dobbs, H. E., Determination of carbon-14 in halogenic compounds by oxygen flask method, *Anal. Chem.* 36 (1964) 687-689.
51. Dobbs, H. E., Oxygen flask method for the assay of tritium-, carbon-14-, and sulfú-35-labeled compounds, *Anal. Chem.* (1963) 783-786.
52. Duyck, C., Miekeley, N., Silveira, C. P., Szatmari, P., Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass

- spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1979-1990.
53. Edcombe, L. J., Hewett, D. R., A rapid flame-photometric method for the determination of calcium in coal ash and coke ash, *Fuel Research Station* 50 (1954) 755-758.
54. Ekanem, E. J., Lori, J. A., Thomas, S. A., The determination of wear metals in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using sulphanic acid as ashing agent, *Talanta* 44 (1997) 2103-2108.
55. Erber, D., Roth, J., Cammann, K., Investigation of the functionality of different burner types used for the Wickbold decomposition method, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 585-590.
56. Farag, A. B., Attia, M. E., Hassan, H. N. A., Simultaneous microdetermination of carbon, hydrogen and chlorine or bromine in organic compounds by various rapid empty-tube combustion methods, *Talanta* 27 (1980) 1093-1095.
57. Fernández, A., Murillo, M., Carrión, N., Influence of operation conditions on the effects of acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 217-221.
58. Flores, E. L. M., Flores, E. M. M., Duarte, F. A., Barin, J. S., Dressler, V. L., Piroidrólise, in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, p.150.
59. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – A brief overview and recent applications, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.
60. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.

61. Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Arruda, M. A. Z., Decomposição de materiais orgânicos por via úmida, in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 205-231.
62. Fung, Y. S., Dao, K. L., Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography, *Anal. Chim. Acta* 334 (1996) 51-56.
63. Fung, Y. S., Dao, K. L., Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development, *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.
64. Gary, J. H., Handwerk, G. E., Petroleum refining - technology and economics, Marcel Dekker Inc., 4ª edição, New York, 2001; a 5-66, b 37-66, c 67-93.
65. Gedansky, S. J., Bowen, J. E., Milner, O. I., Rapid combustion method for determination of phosphorus in petroleum products, *Anal. Chem.* 32 (1960) 1447-1449.
66. Gent, C. A., Wilson, S. A., The determination of sulfur and chlorine in coals and oil shales using ion chromatography, *Anal. Lett.* 18 (1985) 729-740.
67. Ginsburg, L., Pasztor, L. C., Determination of soluble chloride in coal carbonization products by water-methyl isobutyl ketone extraction, *Anal. Chem.* 30 (1958) 2039-2040.
68. Godde, U., Golloch, A., Determination of total chlorine in waste oil, *Fresenius J. Anal. Chem.* 339 (1991) 15-18.
69. Gouveia, S. T., Silva, F. V., Costa, L. M., Nogueira, A. R. A., Nóbrega, J. A., Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations, *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.
70. Gouverneur, P., Dijk, H. V., A rapid combustion technique for the determination of small amounts of sulphur and halogens in inorganic liquids, *Anal. Chim. Acta* 9 (1953) 59-65.

71. Gutenmann, W. H., Lisk, D. J., Fungicide residues – rapid determination of mercury in apples by modified Schöniger combustion, *J. Agr. Food Chem.* 8 (1960) 306-308.
72. Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2003, 138-139.
73. Haslam, J., Hamilton, J. B., Squirrell, D. C. M., The determination of chlorine by the oxygen flask combustion method, *Analyst* 85 (1960) 556-560.
74. Hempel, W., Über die bestimmung des heizwerthes von brennmaterialien im calorimeter, *Angew. Chem.* 5 (1892) 389-393.
75. Hernandez, H. A., Nitrogen, sulphur and chlorine analysis in petroleum, Application note, AnalytikJena, Alemanha, 2005. Disponível em [www.analytik-jena.de](http://www.analytik-jena.de), acessado em 04/2007.
76. Hill, A. D., Patterson, K. Y., Veillon, C., Morris, E. R., Digestion of biological materials for mineral analysis using a combination of wet and dry ashing, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2340-2342.
77. Hoppstock, K., Michulitz, M., Voltammetric determination of trace platinum in gasoline after Wickbold combustion, *Anal. Chim. Acta* 350 (1997) 135-140.
78. Howard, M. E., Vocke Jr., R. D., A closed system digestion and purification procedure for the accurate assay of chlorine in fossil fuels, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1423-1427.
79. Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie Academic & Professional, 1992, p.17.
80. Jayaraman, A., Saxena, R. C., Corrosion and its control in petroleum refineries - a review, *Corros. Prevent. Contr.* 42 (1995) 123-131.
81. Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J., Denney, R. C., *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 1992; a 279-293, b 430-433.

82. Jendrzewski, N., Eggenkamp, H. G. M., Coleman, M. L., Sequential determination of chlorine and carbon isotopic composition in single microliter samples of chlorinated solvent, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4259-4266.
83. Kaiser, E., Rohrer, J. S., Jensen, D., Determination of trace anions in high-nitrate matrices by ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 920 (2001) 127-133.
84. Kendall, D. S., Schoenwald, S. D., Siao, M., Hendricks, S., The determination of sulfur and chlorine in used oil by X-ray fluorescence, ICP and ion chromatography, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 12 (1995) 373-380.
85. Khan, Z. H., Al-Assi, S. H., Madouh, H. A., Al-Muhareb, E., Compositional analysis of a vacuum residue, *Fuel Sci. Techn. Int.*, 12 (1994) 1413-1424.
86. Kingston, H. M., Haswell, S. J., Microwave-enhanced chemistry - Fundamentals, sample preparation and applications, American Chemical Society, Washington, 1997.
87. Knapp, G., Der weg zu leistungsfähigen methoden der elementspurenanalyse in umweltproben, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219.
88. Knapp, G., Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Mikrochim. Acta [Wien] II* (1991) 445-455.
89. Knauer, H. E., Milliman, G. E., Analysis of petroleum for trace metals-determination of mercury in petroleum and petroleum products, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1263-1268.
90. Kregel-Rothensee, K., Richter, U., Heitland, P., Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.
91. Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS.
92. Krug, F. J., Junior, D. S., Erros sistemáticos no preparo de amostras, in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 5-49.

93. Lädach, W., Van de Craats, F., Gouverneur, P., Determination of traces of chlorine in organic liquids a combustion-microcoulometric method, *Anal. Chim. Acta* 50 (1970) 219-228.
94. Lee, R. F., Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, *Spill Sci. Technol. Bull.* 5 (1999) 117-126.
95. León, V., Kumar, M., Biological upgrading of heavy crude oil, *Biotechnol. Bioproc. E.* 10 (2005) 471-481.
96. Light, T. S., Mannion, R. F., Microdetermination of fluorine in organic compounds by potentiometric titration using a fluoride electrode, *Anal. Chem.* 41 (1969) 107-111.
97. Lisk, D. J., Rapid combustion and determination of residues of chlorinated pesticides using a modified Schöniger method, *J. Agric. Food Chem.* 8 (1960) 119-121.
98. Liu, S.; Beauchemin, D., Effect of methanol and sodium dodecylsulfate on radial profiles of ion abundance in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 319-325.
99. MacDonald, A. M. G., The oxygen flask method, in: *Advances in analytical chemistry and instrumentation*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1965, 76-95.
100. Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F., Decomposição de materiais orgânicos por combustão, in: Krug, F. J. (Ed.), *Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras*, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 157-206.
101. Matar, S., *Chemistry of petrochemical process*, Gulf Publishing Company, 2<sup>nd</sup> ed., Houston, 2000; a 49-111.
102. Matsuzaki, A., Koyano, K., Elimination of nitrogen, sulfur, and phosphorus interferences in determination of chlorine in petroleum products by combustion and microcoulometric titration, *Anal. Chem.* 52 (1980) 146-149.

103. Matthews, R. R., Determination of chlorides in petroleum, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (1921) 325-326.
104. McCormick, M. J., Determination of total sulphur in fuel oils by ion chromatography, *Anal. Chim. Acta* 121 (1980) 233-238.
105. McGillivray, R., Woodger, S. C., The application of the oxygen-flask combustion technique to the determination of trace amounts of chlorine and sulphur in organic compounds, *Analyst* 91 (1966) 611-620.
106. McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions, *J. Colloid Interf. Sci.* 189 (1997) 242-253.
107. Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para decomposição de amostras biológicas, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2004.
108. Mesko, M. F., Moraes, D. P., Barin, J. S., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.
109. Mester, Z., Sturgeon, R., Sample preparation for trace element analysis, volume XLI, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Wilson & Wilson's, Ottawa, 2003; a 176-178, b 193-233, c 683-721.
110. Meyer, V. R., *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, Saint Gallen, 1998.
111. Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, John Willey & Sons, New York, 1998.
112. Moraes, D. P., Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por microondas em sistema fechado, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2006.
113. Moraes, D. P., Mesko, M. F., Mello, P. A., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

114. Moszynsky, Z. K. A., The bomb method for the determination of sulphur and chlorine in coal, *J. Appl. Chem.* 5 (1955) 467-470.
115. Munoz, R. A. A., Correia, P. R. M., Nascimento, A. N., Silva, C. S., Oliveira, P. V., Angnes, L., Electroanalysis of crude oil and petroleum-based-fuel for trace metals: evaluation of different microwave-assisted sample decompositions and stripping techniques, *Energy Fuels* 21 (2007) 295-302.
116. Muralidharan, S., Vedalaksmi, R., Saraswathi, V., Joseph, J., Palaniswamy, N., Studies on the aspects of chloride ion determination in different types of concrete under macro-cell corrosion conditions, *Build. Environ.* 40 (2005) 1275-1281.
117. Murillo, M., Carrión, N., Chirinos, J., Determination of sulfur in crude oils and related materials with a Parr bomb digestion method and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 493-495.
118. Nadkarni, R. A., Pond, D. M., Applications of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale, *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.
119. Nagashima, H., Okamoto, T., Dew, Y., Hattori, T., Automatic analysis for halogens and sulfur in organic compounds by a coupled combustion/ion chromatography technique, *Bunseki Kagaku* 49 (2000) 337-343.
120. Nicksic, S. W., Farley, L. L., Determination of chlorine and bromine by the high-temperature combustion method, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1802-1804.
121. Nomura, C. S., Oliveira, P. V., Análise direta de sólidos e suspensões, in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostras, 25 a 28 de abril de 2006, Santa Maria, RS, 125-144.
122. Novic, M., Dovzan, A., Pihlar, B., Hudnik, V., Determination of chlorine, sulphur and phosphorus in organic materials by ion chromatography using electro dialysis sample pretreatment, *J. Chromatogr. A* 704 (1995) 530-534.



123. Olds, F. M. W., Patrick, J. W., Shaw, F. H., Determination of sulphur in carbons and cokes by gas chromatography, *Analyst* 92 (1967) 54-56.
124. Osborne, B. G., Willis, K. H., Determination of low-levels of chlorine in adipose-tissue by means of the oxygen-flask combustion technique and gas-liquid chromatography, *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.
125. Pavlík, V., Water extraction of chloride, hydroxide and other ions from hardened cement pastes, *Cement Concrete Res.* 30 (2000) 895-906.
126. Pietrogrande, A., Zancato, M., Simultaneous potentiometric micro-scale determination of chlorine and bromine in organic compounds, *Analyst* 110 (1985) 993-995.
127. Potter, T. L., Determination of total organic chloride in solid waste, *Anal. Chem.* 56 (1984) 2987-2988.
128. Quinn, A. M., Siu, K. W. M., Gardner, G. J., Berman, S. S., Determination of heteroatoms in organic compounds by ion chromatography after Schöniger flask decomposition, *J. Chromatogr.* 370 (1986) 203-205.
129. Reid, J. S., Cahill, T. A., Gearhart, E. A., Flocchini, R. G., Schweitzer, J. S., Peterson, C. A., Elemental analysis of Kuwaiti petroleum and combustion products, *Nucl. Geophys.* 7 (1993) 81-86.
130. Robbins, W. K., Metals, nitrogen and sulfur in petroleum residue, analysis of, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006, 1-11.
131. Rondón, M., Bouriat, P., Lachaise, J., Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action, *Energy Fuels* 20 (2006) 1600-1604.
132. Rowe, R. D., Wickbold combustion and spectrophotometric analysis procedure for trace amounts of organic chlorine in viscous polybutene polymers, *Anal. Chem.* 37 (1965) 368-370.

133. Saari-Nordhaus, R., Junior, J. M. A., Recent advances in ion chromatography suppressor improve anion separation and detection, *J. Chromatogr. A* 956 (2002) 15-22.
134. Schmidt, N., Biesaga, M., Seubert, A., Trace anions determination in concentrated nitric acid by means of two coupled ion chromatography system, *Microchim. Acta* 146 (2004) 119-128.
135. Seefield, E. W., Robinson, J. W., Determination of halogens in polymers and other petroleum products by a two-furnace combustion method, *Anal. Chim. Acta* 23 (1960) 301-305.
136. Shreve, R. N., Junior, J. A. B., *Indústrias de processos químicos*, 4<sup>a</sup> edição, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1997.
137. Solomon, J., Uthe, J. F., The determination of chlorine in organic materials by combustion and microcoulometry, *Anal. Chim. Acta* 73 (1974) 149-155.
138. Speight, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2001; a 1-24, b 25-59, c 61-83.
139. Speight, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2002; a 29-67, b 51-67, c 85, d 359-370.
140. Stratteff, T., Chlorine determination of petrochemical samples in a wide concentration range by flamesensor controlled combustion, Application note, AnalytikJena, Alemanha, 2005. Disponível em [www.analytik-jena.de](http://www.analytik-jena.de), acessado em 04/2007.
141. Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC, Flórida, 1989; a 115-164, b 269-304.
142. Sullivan, A. P., Kilpatrick, P. K., The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3389-3404.
143. Sundstrom, C., A rapid method for determining sulphur in coal and coke, *J. Am. Chem. Soc.* 25 (1902) 184-186.

144. Tarazona, M., Cardin, J. M., The indirect determination of chlorine in coal by atomic absorption spectrophotometry, *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.
145. Todolí, J. L., Mermet, J. M., Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.
146. Toniolo, R., Bontempelli, G., Simultaneous microdetermination of chlorine, bromine and phosphorus in organic compounds by ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 662 (1994) 185-190.
147. Uusitalo, M. A., Vuoristo, P. M. J., Mäntylä, T. A., High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1311-1331.
148. Wickbold, R., Neue schnellmethode zur halogenbestimmung in organischen substanzen, *Angew. Chem.* 64 (1952) 133-135.
149. Williams, E. V., Low-temperature oxygen-fluorine radiofrequency ashing of biological materials in poly(tetrafluorethylene) dishes prior to the determination of tin, iron and chromium by atomic-absorption spectroscopy, *Analyst* 107 (1982) 1006-1013.
150. Wondimu, T., Goessler, W., Irgolic, K. J., Microwave digestion of "residual fuel oil" (NIST SRM 1634b) for the determination of trace elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 35-42.
151. Yao, T. C., Porsche, F. W., Determination of sulfur and chlorine in petroleum liquids by X-ray fluorescence, *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.
152. Zhang, J., Li, L., Zhang, J., Zhang, Q., Yang, Y., Determination of silicon, iron, and vanadium in petroleum coke by microwave digestion-microwave plasma torch atomic emission spectrometry, *Petrol. Sci. Technol.* 25 (2007) 443-451.