

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

Jaime Silvestre Mandlate

**DETERMINAÇÃO DE CLORO, ENXOFRE, COBALTO, NÍQUEL E  
VANÁDIO EM PETRÓLEOS APÓS COMBUSTÃO INICIADA POR  
MICRO-ONDAS EM FRASCOS DESCARTÁVEIS**

Santa Maria, RS - Brasil

2021

**Jaime Silvestre Mandlate**

**DETERMINAÇÃO DE CLORO, ENXOFRE, COBALTO, NÍQUEL E VANÁDIO EM  
PETRÓLEOS APÓS COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS EM FRASCOS  
DESCARTÁVEIS**

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

Orientador: Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte

Santa Maria, RS – Brasil

2021

MANDLATE, JAIME SILVESTRE  
DETERMINAÇÃO DE CLORO, ENXOFRE, COBALTO, NÍQUEL E  
VANÁDIO EM PETRÓLEOS APÓS COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO  
ONDAS EM FRASCOS DESCARTÁVEIS / JAIME SILVESTRE  
MANDLATE.- 2021.  
109 p.; 30 cm

Orientador: FÁBIO ANDREI DUARTE  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2021

1. QUÍMICA ANALÍTICA 2. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA  
3. MIC-DV I. DUARTE, FÁBIO ANDREI II. Título.

**Jaime Silvestre Mandlate**

**DETERMINAÇÃO DE CLORO, ENXOFRE, COBALTO, NÍQUEL E VANÁDIO  
EM PETRÓLEOS APÓS COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS EM  
FRASCOS DESCARTÁVEIS**

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

**Aprovado em 26 de novembro de 2020:**



---

**Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



---

**Prof. Dr. Bruno Meira Soares (FURG)**



---

**Profª. Drª. Márcia Foster Mesko (UFPel)**



---

**Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores (UFSM)**



---

**Profª. Drª. Rochele Sogari Picoloto (UFSM)**

Santa Maria, RS -

Brasil 2020

## DEDICATÓRIA

*Dedico esta conquista acadêmica à minha família, em especial ao meu pai SILVESTRE BAECANE MANDLATE (a título póstumo) e minha mãe CREMILDE JOÃO MATSINHE, pela educação e ensinamentos valiosos que me guiam e me tornaram a pessoa que hoje sou. Dedico também à toda minha família, que sempre foi a minha inspiração e refúgio seguro.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelo Dom da vida e proteção.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Maria, pelas oportunidades disponibilizadas ao longo deste período de formação.

À Universidade Eduardo Mondlane (Moçambique), pelo encorajamento, oportunidade e incentivo para formação.

Ao Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte, pela orientação, confiança depositada em mim, ensinamentos neste percurso, pela amizade e por sempre encorajar no meu crescimento profissional.

Aos Prof. Dr. Bruno M. Soares, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia F. Mesko, Prof. Dr. Érico M. M. Flores, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rochele S. Picoloto, Prof. Dr. Edson I. Muller e Prof. Dr. Cezar A. Bizzi por fazerem parte da banca examinadora e qualificação pelas valiosas sugestões e contribuições neste trabalho.

Aos demais professores do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) e Centro de Estudos em Petróleo (CEPETRO) Prof. Dr. Valderi L. Dressler, Prof<sup>a</sup>. Dra. Paola A. Mello, Prof. Dr. José Neri G. Paniz e Prof. Dr. Rodrigo C. Bolzan, pelos ensinamentos compartilhados, exemplo de profissionalismo e amizade.

Aos colegas e amigos Roger, Samuel, Sónia, Larissa, Renan, Tássia, Paula, Eliseu, Calisto, Caetano e Telmo pela ajuda, convívio, companheirismo, incentivo e amizade desenvolvido ao longo destes anos de formação.

Aos demais colegas LAQIA/CEPETRO e funcionários da secretaria do PPGQ, pelo convívio, amizade e apoio durante esses anos.

A minha mãe Cremilde, minha esposa Evelina, aos meus filhos Silvestre, Jaime Jr. e Michael, meus irmãos David, Fernando e Júlio, irmãs Elisabeth, Aventina e Amélia, pelo apoio incondicional ao longo de toda vida e no percurso académico e por serem meu incentivo, inspiração e suporte.

*A arma mais poderosa na mão do opressor é  
a mente dos oprimidos.  
(Steve Biko)*

## DECLARAÇÃO

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

A handwritten signature in blue ink that reads "Jaime Silvestre Mandlate". The signature is written in a cursive style and is centered on the page.

---

Jaime Silvestre Mandlate





## RESUMO

### DETERMINAÇÃO DE CLORO, ENXOFRE, COBALTO, NÍQUEL E VANÁDIO EM PETRÓLEOS APÓS COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS EM FRASCOS DESCARTÁVEIS

AUTOR: Jaime Silvestre Mandlate  
ORIENTADOR: Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos de preparo de amostra baseados na combustão iniciada por micro-ondas em frascos descartáveis (MIC-DV) para a determinação de Cl, S por ICP OES e Co, Ni e V por ICP-MS em petróleo. Foram investigados os principais parâmetros operacionais como tipo, concentração e volume da solução absorvedora; massa da amostra; concentração e volume do iniciador de combustão ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ); tempo de purga com  $\text{O}_2$  e número de ciclos consecutivos de combustão. As condições da MIC-DV selecionadas foram de 10 mg (Cl e S) e 5 mg (Co, Ni e V) de petróleo,  $\text{H}_2\text{O}$  (Cl e S) e  $\text{HNO}_3$   $7 \text{ mol L}^{-1}$  (Co, Ni e V) como soluções absorvedoras,  $40 \mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $10 \text{ mol L}^{-1}$  como iniciador de combustão, 60 s de purga com  $\text{O}_2$  e até 5 ciclos consecutivos de combustão para Cl e S. Para a definição das melhores condições para o método de MIC-DV, os resultados foram comparados com aqueles obtidos após a decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) para Cl e S com determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), além da determinação de Cl por cromatografia de íons e de S pelo analisador elementar, os quais foram considerado como valores de referência. A determinação de Co, Ni e V para obtenção dos valores de referência foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) após decomposição assistida por micro-ondas (MAD). Os resultados dos ensaios de recuperação apresentaram concordância de 99 a 101% para Cl e de 95 a 97% para S. Adicionalmente, a exatidão para S também foi avaliada com o uso de material de referência certificado (NIST 2721), com concordância de 96%. A exatidão comparando MIC-DV com MAD foi de 92, 96 e 100% para Co, Ni e V, respectivamente. Após todas as otimizações, a MIC-DV foi aplicada para a decomposição e determinação de Cl, S, Co, Ni e V em 10 amostras de petróleo com diferentes  $^\circ\text{API}$  (entre 23,3 e 28,2) e teores de  $\text{H}_2\text{O}$  (0,36 e 8,2%). Os limites de quantificação para a MIC-DV foram de  $73 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cl e  $5,1 \mu\text{g g}^{-1}$  para S determinados por ICP OES e de  $0,040 \mu\text{g g}^{-1}$  para Co,  $0,28 \mu\text{g g}^{-1}$  para Ni e  $0,15 \mu\text{g g}^{-1}$  para V determinados por ICP-MS. O método MIC-DV foi proposto pela primeira vez para a determinação de Cl, S, Co, Ni e V em petróleo e mostrou ser uma alternativa de baixo custo em comparação com os métodos de referência e com potencial para aplicação em análise de rotina. Ademais, o método proposto contribui com o desenvolvimento de métodos que atendam aos princípios da química analítica verde.

**Palavras-chave:** Preparo de amostra. MIC-DV. Cloreto. Enxofre. Metais. Petróleo.

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF CHLORINE, SULFUR, COBALT, NICKEL AND VANADIUM IN PETROLEUM AFTER MICROWAVE-INDUCED COMBUSTION IN DISPOSABLE VESSELS

AUTHOR: Jaime Silvestre Mandlate  
ADVISOR: Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte

In this work, sample preparation methods based on microwave-induced combustion in disposable vessel (MIC-DV) for the determination of Cl, S by ICP OES, Co, Ni and V by ICP-MS in petroleum were developed. The main operational parameters were investigated, such as type, concentration and volume of absorbing solution; sample mass; concentration and volume of combustion igniter ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ );  $\text{O}_2$  purging time and consecutive combustion cycles. The operational MIC-DV conditions were 10 mg (Cl and S) and 5 mg (Co, Ni and V) of petroleum,  $\text{H}_2\text{O}$  (Cl and S) and  $7 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$  (Co, Ni and V) as absorbing solutions,  $40 \mu\text{L}$  of  $10 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{NO}_3$  as igniter, 60 s of  $\text{O}_2$  purging time and up to 5 consecutive combustion cycles for Cl and S. For the definition of the best conditions for the MIC-DV method, the results were compared with those after sample digestion by microwave-induced combustion (MIC) for Cl and S determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), as well as Cl determination by ion chromatography and S determination by elemental analyser, which were considered as reference values. The determination of Co, Ni and V for obtaining the reference values was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after microwave-assisted digestion (MAD). The recovery tests presented agreements from 99 to 101% for Cl and from 95 to 97% for S. The accuracy for S was also evaluated by the analysis of a certified reference material (NIST 2721), with agreement of 96%. The accuracy comparing MIC-DV and MAD was 92, 96 and 100% for Co, Ni and V, respectively. After parameters optimization, MIC-DV was applied for the determination of Cl, S, Co, Ni and V in 10 petroleum samples with different °API and  $\text{H}_2\text{O}$  content. The limits of quantification after MIC-DV were  $73 \mu\text{g g}^{-1}$  for Cl and  $5.1 \mu\text{g g}^{-1}$  for S both determined by ICP OES, and  $0.040 \mu\text{g g}^{-1}$  for Co,  $0.28 \mu\text{g g}^{-1}$  for Ni and  $0.15 \mu\text{g g}^{-1}$  for V determined by ICP-MS. The MIC-DV method was applied for the first time for Cl, S, Co, Ni and V determination in petroleum and proved to be a promising and low-cost alternative comparing with reference methods and with potential application in routine analysis. In addition, the proposed method contributes to the development of methods that are in agreement with the principles of green analytical chemistry.

**Keywords:** Sample preparation. MIC-DV. Chlorine. Sulfur. Metals. Petroleum.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação do petróleo segundo a densidade ( $^{\circ}$ API).....	23
Tabela 2-	Trabalhos descritos na literatura para determinação de metais e não metais em petróleo e derivados.....	42
Tabela 3 -	Condições operacionais dos instrumentos de ICP-OES e ICP-MS para a determinação elementar em petróleo.....	50
Tabela 4 -	Valores de $^{\circ}$ API e teor de água dos petróleos utilizados no trabalho (n=3).....	62
Tabela 5 -	Valores dos brancos para Co, Ni e V após descontaminação pelos métodos avaliados e determinação por ICP-MS. Os valores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) representam a média $\pm$ desvio padrão, n = 5.....	66
Tabela 6 -	Relação entre massa de petróleo e quantidade de $\text{O}_2$ necessária para a combustão completa da matriz.....	71
Tabela 7 -	Valores de LOD e LOQ para Cl e S por determinação por ICP OES, após decomposição por MIC-DV. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ ....	80
Tabela 8 -	Concentração de Cl e S em amostras de petróleo e CRM determinados por ICP OES e IC, após decomposição por MIC e MIC-DV. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, n = 4).....	84
Tabela 9 -	Valores de LOD e LOQ para Co, Ni e V por determinação por ICP-MS, após decomposição por MIC-DV, e valores encontrados na literatura. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ .....	94
Tabela 10 -	Concentração de Co, Ni e V em amostras de petróleo após determinação por ICP-MS. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, n = 4).....	96
Tabela 11 -	Resumo dos parâmetros otimizados para o método MIC-DV.....	100

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da interação dos analitos em relação ao tipo de solução absorvedora.....	34
Figura 2 - Sistema de MIC-DV. Suportes de quartzo projetado para MIC-DV com dimensões em mm (A); Imagem detalhada da base do suporte de quartzo (B); Frasco de PP de 50 mL com o suporte inserido no seu interior (C).....	38
Figura 3 - Rotor de Al com capacidade para 5 frascos (dimensões em mm).....	39
Figura 4 - Evolução temporal dos sistemas fechados de combustão. A) Sistema proposto por Hempel (HEMPEL, 1892); B) Frasco de combustão de Schöniger; C) Bomba de combustão (Company Parr Instrument, 1978); D) MIC; E) MIC-DV.....	40
Figura 5 - Fluxograma com os procedimentos e condições avaliadas durante o trabalho.....	59
Figura 6 - Avaliação do tipo de solução absorvedora para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 10 mg de amostra, 5 mL de solução absorvedora, 40 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	67
Figura 7 - Avaliação do volume de água como solução absorvedora para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: H <sub>2</sub> O como solução absorvedora, 10 mg amostra, 40 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	69
Figura 8 - Avaliação da massa de amostra para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 2,5 mL de H <sub>2</sub> O como solução absorvedora, 40 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	72
Figura 9 - Avaliação de volume de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 2,5 mL de H <sub>2</sub> O como solução absorvedora, 10 mg de amostra e 60 s de purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	74
Figura 10 - Avaliação do tempo de purga com O <sub>2</sub> para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 2,5 mL de H <sub>2</sub> O como solução absorvedora H <sub>2</sub> O, 10 mg de amostra, 40 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> como iniciador de combustão e purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	75
Figura 11 - Avaliação dos ciclos consecutivos de combustão para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 2,5 mL de H <sub>2</sub> O como solução absorvedora H <sub>2</sub> O, 10 mg de amostra, 40 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> como iniciador de	

	combustão e 60 s de purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	77
Figura 12 -	Gráficos de resíduos obtidos da regressão das curvas de calibração para a determinação de Cl e S por ICP OES.....	79
Figura 13 -	Gráficos de resíduos obtidos da regressão das curvas de calibração para a determinação de Cl e S por ICP OES.....	82
Figura 14 -	Avaliação do tipo de solução absorvedora para Co (□), Ni (□) e V (■) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições: 10 mg de amostra, 5 mL de solução absorvedora, 40 μL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	86
Figura 15 -	Avaliação do volume de HNO <sub>3</sub> 7 mol L <sup>-1</sup> para Co (□), Ni (□) e V (■) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições: HNO <sub>3</sub> 7 mol L <sup>-1</sup> como solução absorvedora, 10 mg de amostra, 40 μL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	87
Figura 16 -	Avaliação da massa de amostra para Co (□), Ni (□) e V (■) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições: 5 mL de HNO <sub>3</sub> 7 mol L <sup>-1</sup> como solução absorvedora, 40 μL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	88
Figura 17 -	Avaliação do volume de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> para Co (□), Ni (□) e V (■) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições: 5 mL solução absorvedora HNO <sub>3</sub> 7 mol L <sup>-1</sup> , 5 mg de amostra e 60 s de purga com O <sub>2</sub> a 4 L min <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	90
Figura 18 -	Avaliação do tempo de purga com O <sub>2</sub> para Co (□), Ni (□) e V (■) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições: 5 mL da solução absorvedora HNO <sub>3</sub> 7 mol L <sup>-1</sup> , 5 mg de amostra e 40 μL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.....	91
Figura 19 -	Gráficos de resíduos obtidos da regressão das curvas de calibração para a determinação de Co, Ni e V por ICP-MS.....	93
Figura 20 -	Gráfico de correlação da concentração de Co, Ni e V determinados por ICP-MS após a decomposição por MAD e MIC-DV.....	95
Figura 21 -	Resultados da avaliação dos parâmetros da GAC pelo <i>software</i> AGREE: (A) MIC-DV/ICP OES, (B) MIC/ICP OES, (C) MIC-DV/ICP-MS e (D) MAD/ICP-MS.....	97

## LISTA DE ABREVEATURAS

**ANOVA**, análise de variância, do inglês *analysis of variance*  
**API**, do inglês *American Petroleum Institute*  
**ASTM**, do inglês *American Society of Testing Materials*  
**CRM**, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*  
**DIHEN**, nebulizador de alta eficiência por injeção direta, do inglês *direct injection high efficiency nebulizer*  
**DS-GF AAS**, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem direta, do inglês *direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*  
**FMIC**, combustão iniciada por micro-ondas focalizadas, do inglês *focused microwave-induced combustion*  
**GAC**, Química analítica verde, do inglês *green analytical chemistry*  
**HG AAS**, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês *hydride generation atomic absorption spectrometry*  
**HG AFS**, espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos, do inglês *hydride generation atomic fluorescence spectrometry*  
**HPA**, sistema de decomposição a altas temperaturas e pressões, do inglês *high pressure asher*  
**HR-CS-GF MAS**, espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite, do inglês *high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry*  
**IC**, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*  
**ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*  
**ICP OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*  
**ISE**, eletrodo de íon seletivo, do inglês *ion selective electrode*  
**LOD**, limite de detecção, do inglês *limit of detection*  
**LOQ**, limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*  
**MAD**, decomposição assistida por micro-ondas, do inglês *microwave-assisted digestion*  
**MAE**, extração assistida por micro-ondas, do inglês *microwave-assisted extraction*  
**MIC**, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*  
**MIC-DV**, combustão iniciada por micro-ondas em frascos descartáveis, do inglês *microwave-induced combustion in disposable vessels*  
**m/z**, razão massa carga  
**NAA**, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*  
**NIST**, do inglês *National Institute of Standards and Technology*  
**PP**, polipropileno  
**REE**, elementos terras raras, do inglês *rare earth elements*  
**RSD**, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*  
**XRF**, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.2 OBJETIVO .....	21
1.2.1 Objetivos específicos.....	21
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>22</b>
2.1 PETRÓLEO – ASPECTOS GERAIS.....	23
2.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO PETRÓLEO .....	25
2.2.1 Contaminantes não metálicos no petróleo .....	25
2.2.2 Contaminantes metálicos no petróleo .....	27
2.3 TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS PARA A DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM PETRÓLEO .....	29
2.3.1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	29
2.3.2 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado .....	30
2.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS.....	31
2.4.1 Uso de radiação micro-ondas no preparo de amostras.....	33
2.4.2 Métodos de combustão .....	34
2.5 Química analítica verde - Generalidades .....	48
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>50</b>
3.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	51
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA .....	53
3.3 AMOSTRAS .....	54
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	55
3.5 PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS .....	55
3.6 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA .....	56
3.6.1 MIC para posterior determinação de Cl e S .....	56
3.6.2 MAD para posterior determinação de Co, Ni e V .....	57
3.6.3 Combustão iniciada por micro-ondas em frascos descartáveis.....	57
3.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	59
3.8 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS .....	59
<b>4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>62</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	63
4.2 DECOMPOSIÇÃO DE PETRÓLEO PELOS METODOS DE REFERÊNCIA ....	64
4.2.1 Decomposição por MIC e MAD .....	64
4.3 ESTUDOS INICIAIS DA MIC-DV .....	64
4.3.1 Avaliação da viabilidade de aplicação de etapa de refluxo .....	65



4.3.2 Avaliação da forma de descontaminação dos suportes de quartzo na MIC-DV .....	66
4.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARAMETROS DA MIC-DV PARA DETERMINAÇÃO DE Cl E S POR ICP OES .....	68
4.4.1 Avaliação da solução absorvedora.....	68
4.4.2 Avaliação do volume de solução absorvedora .....	69
4.4.3 Avaliação da massa da amostra .....	71
4.4.4 Avaliação da concentração e volume do iniciador de combustão .....	74
4.4.5 Avaliação do tempo de purga com O <sub>2</sub> .....	75
4.4.6 Avaliação de ciclos consecutivos de combustão.....	76
4.4.7 Determinação de carbono em solução .....	79
4.4.8 Validação do método de MIC-DV para determinação de Cl e S em petróleo...	79
4.4.9 Aplicação da MIC-DV para determinação de Cl e S.....	84
4.5 OTIMIZAÇÃO DA MIC-DV PARA DETERMINAÇÃO DE Co, Ni E V POR ICP-MS .....	85
4.5.1 Avaliação da concentração de HNO <sub>3</sub> como solução absorvedora para a determinação de Co, Ni e V .....	86
4.5.2 Avaliação do volume de solução absorvedora .....	87
4.5.3 Avaliação da massa da amostra .....	89
4.5.4 Avaliação do volume de iniciador de combustão.....	91
4.5.5 Avaliação do tempo de purga com O <sub>2</sub> .....	92
4.5.6 Validação do método.....	93
4.5.7 Determinação de Co, Ni e V em petróleo após MAD e MIC-DV.....	96
4.6 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA QUANTO AOS CRITÉRIOS DA GAC .....	97
4.7 POTENCIAIS BENEFÍCIOS E DESAFIOS DE SEGURANÇA DO MÉTODO PROPOSTO.....	99
4.8 RESUMO DOS PARÂMETROS DA MIC-DV PARA A DECOMPOSIÇÃO DE PETRÓLEO E SUBSEQUENTE DETERMINAÇÃO DE Cl, S, Co, Ni E V POR ICP OES E ICP-MS.....	100
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>102</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>103</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa não homogênea constituída por hidrocarbonetos saturados e aromáticos, além de compostos heteronucleares, água emulsionada, sedimentos, metais e não metais, porém suas características variam muito de acordo com sua origem (SPEIGHT, 2002; THOMAS, 2001). O refino é uma das formas de tratamento para a valorização econômica do petróleo, uma vez que vários produtos com ampla aplicação podem ser obtidos a partir deste processo (THOMAS, 2001).

O conhecimento da concentração dos elementos (metais e não metais) no petróleo permite identificar a distribuição e relação com a fonte extração do petróleo, bem como fazer intervenções no processo e na tecnologia do refino. Além disso, a presença de elementos como Cl, S, Co, Ni e V está associada às emissões de poluentes no meio ambiente, problemas nas refinarias como corrosão de dispositivos, envenenamento de catalisadores e obtenção de produtos de baixa qualidade (LOEFFLER; LI, 1985; SPEIGHT, 2001, 2006). Adicionalmente, o conhecimento da concentração de alguns elementos no petróleo permite que sejam obtidas informações importantes para prever as características geoquímicas da fonte e origem, a compreensão do ambiente deposicional, a maturidade, a migração e outros parâmetros relacionados ao processo geológico de formação, bem como no refino do petróleo (GALIMOV et al., 1990; LÓPEZ; LO MÓNACO, 2017; SPEIGHT, 2006).

Para a determinação elementar, podem ser empregadas técnicas como a análise por ativação neutrônica (NAA) (ADEYEMO et al., 2004), espectrometria fluorescência de raios-X (XRF) (ASTM D4294-16, 2016), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) (CAVALCANTE et al., 2018), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem direta (DS-GF AAS) (SEEGER et al., 2019), espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite (HR-CS GF MAS) (ENDERS et al., 2016), com destaque para a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (MELLO et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2015; PEREIRA et al., 2009a) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (DUYCK et al., 2002; VIANA; SAINT'PIERRE, 2019). Destas técnicas, fora as que utilizam análise direta, a determinação de elementos requer que as amostras sejam introduzidas nos instrumentos na forma de solução, a fim de minimizar interferências,

facilitar os procedimentos de calibração e garantir o funcionamento adequado do instrumento (KRUG; NÓBREGA, 2016; MESTER; STURGEON, 2003).

Considerando que o petróleo é uma matriz complexa, a etapa do preparo da amostra pode ser considerada um desafio analítico (FLORES, 2014; MELLO et al., 2012). Neste contexto, existe a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos simples, de baixo custo e eficazes para análise elementar de rotina em amostras de petróleo (FLORES, 2014; MELLO et al., 2012). Neste sentido, várias estratégias analíticas recentes para o preparo de amostras têm sido propostas para petróleo e derivados (FLORES, 2014; MELLO et al., 2012).

O uso de métodos de preparo de amostra com aquecimento convencional e decomposição assistida por micro-ondas (MAD) em sistemas fechados tem sido frequentemente aplicados para amostras petróleo (MELLO et al., 2012). Por outro lado, os métodos de combustão têm se revelado uma boa opção para o preparo de amostras de petróleo, destacando a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) (MELLO et al., 2009; PEREIRA et al., 2010). Neste método, convencionalmente podem ser decompostas massas de amostra relativamente elevadas (até 500 mg), que são colocadas sobre um papel de filtro que é umedecido com iniciador de combustão, seguido da combustão sob condições de pressão relativamente alta (cerca de 20 bar), podendo atingir temperaturas elevadas (acima de 1000 °C) (FLORES, 2014; FLORES et al., 2007). Após a combustão, os analitos são retidos quantitativamente em uma solução absorvedora adequada (exemplo:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ou  $\text{HNO}_3$ ) (MELLO et al., 2009; PEREIRA et al., 2017). Na MIC, são utilizados fornos micro-ondas específicos, bem como frascos de quartzo que oferecem segurança ao operador. Combinando as vantagens da combustão completa da matriz, a possibilidade de usar soluções diluídas e decomposição de diversos tipos de matrizes, os digeridos obtidos após a MIC se tornam compatíveis com diferentes técnicas de determinação (FLORES et al., 2004). Como alternativa à MIC, recentemente foi proposta a combustão iniciada por micro-ondas em frascos descartáveis (MIC-DV) que se baseia nos pressupostos da MIC, porém com uso de equipamentos e materiais de baixo custo e sob condições de pressão atmosférica (DUARTE et al., 2020). A MIC-DV consiste na combustão em frascos de polipropileno (PP) utilizando forno de micro-ondas doméstico, onde a amostra sólida (quando sólida) é prensada na forma de comprimido, colocada sobre um papel de filtro posicionado em cima de um suporte de quartzo e umedecido com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Este conjunto (suporte + papel + amostra +

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) é inserido em frasco de PP de 50 mL contendo a solução absorvedora. Posteriormente, o frasco é purgado com  $\text{O}_2$ , colocado em um rotor de Al e submetido a radiação micro-ondas (DUARTE et al., 2020). Desta forma, neste trabalho foram desenvolvidas e otimizadas as condições experimentais da MIC-DV para a subsequente determinação de Cl, S, Co, Ni e V em amostras de petróleo.

## 1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a MIC-DV como método de preparo de amostra simples e de baixo custo para a determinação de Cl, Co, Ni, S e V em amostras de petróleo por ICP OES, IC e ICP-MS.

### 1.2.1 Objetivos específicos

- ✓ Investigar a viabilidade do uso da MIC-DV para a decomposição de petróleo para a determinação de Cl e S por ICP OES ou IC e de Co, Ni e V por ICP-MS;
- ✓ Estudar sistematicamente os parâmetros que influenciam no sistema de MIC-DV (tipo, volume e/ou concentração da solução absorvedora, massa da amostra de petróleo, concentração do iniciador de combustão e tempo de purga de O<sub>2</sub>);
- ✓ Decompor as amostras por métodos de referência (MIC e MAD) para fins de comparação dos resultados;
- ✓ Validar o método desenvolvido (faixa linear de trabalho, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão);
- ✓ Aplicar o método desenvolvido para a determinação de Cl, S, Co, Ni, e V em amostras de petróleo com diferentes °API e teores de H<sub>2</sub>O;
- ✓ Comparar os métodos utilizados quanto aos princípios da química analítica verde.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

*Neste capítulo será feita uma breve revisão da literatura onde serão abordados alguns aspectos gerais sobre o petróleo e sua composição. Serão apresentadas e discutidas as principais técnicas para a determinação dos analitos em petróleo. Serão também abordados os principais métodos de preparo de amostras empregados para a decomposição de petróleo, com destaque para os métodos de combustão em sistemas fechados bem como alguns aspectos relacionados à química analítica verde. Cabe destacar que será abordado um novo método de combustão em sistema fechado baseado na radiação micro-ondas, utilizando instrumentos e materiais de baixo custo.*

## 2.1 PETRÓLEO – ASPECTOS GERAIS

A composição do petróleo, bem como dos contaminantes nele existentes é variável e depende do tipo de formação geológica, localização, profundidade e idade da reserva de petróleo (SPEIGHT, 2002). Como o petróleo é uma mistura de constituintes que podem ocorrer nos estados gasosos, líquido e sólido e proporções bastante variadas, suas propriedades físicas também variam muito, sua cor também varia do incolor ao preto (SPEIGHT, 2001; TISSOT; WELTE, 1984).

Os petróleos podem ser classificados de acordo com os seus constituintes químicos (hidrocarbonetos). Segundo esta classificação, podem ser divididos nas seguintes classes (SPEIGHT, 2001; THOMAS, 2001):

- Classe parafínica – contém 75% ou mais de teor de parafinas e até 10% de resinas e asfaltenos;
- Classe parafínico-naftênica – são constituídos de 50 a 70% de parafinas e menos de 20% de naftênicos;
- Classe naftênica – mais de 70% são compostos naftênicos
- Classe aromática intermediária – mais de 50% da composição são hidrocarbonetos aromáticos e 10 a 30% são asfaltenos e resinas;
- Classe aromática-naftênica – mais de 35% é composto por naftênicos e pode conter até 25% de resinas e asfaltenos;
- Classe aromático-asfáltica – contém mais de 35% de asfaltenos e resinas.

Dentre as formas de classificação do petróleo, a mais importante e comumente utilizada está relacionada com as propriedades físicas e é baseada na densidade, segundo o *American Petroleum Institute* (API). A densidade é definida como a relação entre a massa específica do óleo a uma dada temperatura e a massa específica de um padrão a uma temperatura de referência. Existem diversos métodos utilizados na indústria do petróleo para a determinação da densidade, destacando-se o densímetro API. O °API é uma escala desenvolvida pelo *American Petroleum Institute*, a qual determina a densidade relativa de hidrocarbonetos líquidos com relação a densidade da água destilada a 15,6 °C, conforme equação 1 (SPEIGHT, 2006):

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6}/_{15,6}} - 131,5 \quad (\text{Equação 1})$$

onde:  $d_{15,6/15,6}$  é a razão entre a densidade do petróleo a 15,6 °C e a densidade da água na mesma temperatura.

A partir destes valores, o petróleo pode ser classificado como extraleve, leve, médio, pesado e extrapesado, como mostrado na Tabela 1. O °API é inversamente proporcional a densidade dos líquidos, quanto maior for o valor numérico do °API, menos viscoso é o petróleo.

Tabela 1 - Classificação do petróleo segundo a densidade (°API).

<b>Densidade (°API)</b>	<b>Classificação do petróleo</b>
< 10	Extrapesado
10,1 a 22,0	Pesado
22,1 a 32,0	Médio
33,1 a 40,0	Leve
> 40	Extraleve

Fonte:(SPEIGHT, 2006)

De um modo geral, nas refinarias são empregadas diferentes combinações de processos químicos e físicos para produzir uma variedade de produtos derivados do petróleo (SPEIGHT, 2001; THOMAS, 2001). Uma vez que o conhecimento da composição e das propriedades do petróleo permite otimizar o processo de conversão para a obtenção de produtos de elevado valor comercial, como gasolina, óleo diesel, lubrificantes, entre outros produtos, a análise de seus constituintes se torna de extrema importância. Por sua vez, cada refinaria emprega um esquema e tecnologia de processo de refino adequado a seus objetivos, dependente das características do petróleo a ser utilizado, dos custos de operação e da demanda dos produtos (SPEIGHT, 2001, 2002).

Por outro lado, do ponto de vista ambiental, o conhecimento da composição do petróleo permite avaliar os impactos que virão a ser causados pelo processamento do óleo nas refinarias, bem como na utilização de seus derivados (SPEIGHT, 2001; TISSOT; WELTE, 1984).



## 2.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO PETRÓLEO

De forma geral, o petróleo pode apresentar variações nas suas características como cor, odor e diversas outras propriedades de acordo com a sua origem (SPEIGHT, 2001). A composição elementar do petróleo depende de sua origem e, em geral, seus teores estão compreendidos nos seguintes intervalos: carbono (83 - 87%) hidrogênio (11 - 14%), enxofre (0,06 - 8,0%), oxigênio (0,10 - 2,0%), nitrogênio (0,11 - 1,7%) e outros elementos incluindo os metais (< 0,3%) (SPEIGHT, 2001; THOMAS, 2001).

Mesmo em concentrações relativamente baixa alguns elementos presentes no petróleo podem influenciar de forma negativa no processamento e na qualidade dos derivados (SPEIGHT, 2002). Desta forma, o conhecimento da concentração de elementos no petróleo tais como Cl, S, etc., torna-se de extrema importância (SPEIGHT, 2002).

### 2.2.1 Contaminantes não metálicos no petróleo

Em vista da composição do petróleo ser formada majoritariamente por carbono e hidrogênio, a proporção entre esses dois elementos é praticamente constante para diferentes tipos de petróleo. No entanto, a presença de outros elementos pode influenciar na tecnologia do processo de refino, bem como na qualidade dos produtos finais (SPEIGHT, 2001).

O teor de oxigênio recebeu pouca atenção ao longo do tempo, mas atualmente também é considerado um fator importante devido aos potenciais problemas como corrosão de tubos, equipamentos e reatores, causados por compostos ácidos oxigenados e seus produtos de degradação (SPEIGHT, 2001). Adicionalmente, o nitrogênio e seus compostos prejudicam o processo de refino, envenenando os catalisadores e liberando gases que prejudicam o ambiente e a saúde (SPEIGHT, 2001). Os compostos de nitrogênio no petróleo são classificados como básicos e não básicos. Os compostos básicos de nitrogênio, são principalmente homólogos da piridina e ocorrem em toda a faixa de temperatura de ebulição no processo de destilação do petróleo (LOEFFLER; LI, 1985; SPEIGHT, 2001; THOMAS, 2001). Em geral, os compostos nitrogenados não básicos são do tipo pirrol, indol e carbazol,

ocorrendo nas frações e nos resíduos com maior ponto de ebulição (LOEFFLER; LI, 1985; SPEIGHT, 2001; THOMAS, 2001).

Em alguns casos, os hidrocarbonetos halogenados (halo-hidrocarbonetos) são usados como aditivos na produção de petróleo e, junto com os surfactantes e os agentes antiespumantes, podem contaminar o petróleo (GARY; HANDWERK, 2001; SPEIGHT, 2006). Os cloretos, principalmente de metais alcalinos e alcalino terrosos, sofrem hidrólise em presença de água e em temperaturas entre 150 e 350 °C (GARY; HANDWERK, 2001; SPEIGHT, 2001, 2006; TISSOT; WELTE, 1984). A redução ou eliminação dos sais no petróleo é fundamental e crucial para evitar a presença de cloretos no topo das torres de destilação das refinarias. Desse modo, assim que o vapor se condensa, o HCl formado provoca uma rápida corrosão nos trocadores de calor, condensadores, podendo causar inúmeros problemas tanto em termos de processamento/refino dos petróleos, quanto na qualidade de alguns derivados (GARY; HANDWERK, 2001; JOHN et al., 2004).

O enxofre é um dos principais contaminantes do petróleo, geralmente encontrado na forma de tióis, sulfetos, dissulfetos, tiofeno, benzotiofenos e derivados substituídos de benzotiofenos. Dependendo das características e origem do petróleo, H<sub>2</sub>S também pode estar presente no petróleo (SPEIGHT, 2001). No petróleo, o monitoramento do teor de enxofre é necessário, visto que seus compostos migram para os derivados e contribuem para corrosão de equipamentos e instabilidade dos mesmos (MCCOY, 1962; SPEIGHT, 2006).

A presença de enxofre nos combustíveis também contribui para a emissão de gases tóxicos, levando à poluição ambiental e problemas de saúde (SPEIGHT, 2001, 2006). As emissões de enxofre no meio ambiente provenientes da combustão ocorrem na forma de SO<sub>2</sub> e, quando combinadas com água e ar, formam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que é o principal componente da chuva ácida (SPEIGHT, 2001; TISSOT; WELTE, 1984). A chuva ácida causa vários efeitos deletérios, como causar problemas na vegetação, deterioração da vida aquática, doenças pulmonares e intemperismo químico (desgaste das construções) (LOEFFLER; LI, 1985; MCCOY, 1962). Vários países e agências reguladoras ambientais possuem legislações ambientais que exigem uma redução no nível de enxofre nos combustíveis e no petróleo, fazendo com que os produtores busquem processos eficazes de remoção de enxofre (EN 228 - 08, 2008; EN 590 - 09, 2009; LOEFFLER; LI, 1985). Atualmente, no Brasil, a Agência Nacional de Petróleos, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP nº 789/2019) adequando-se às

normas da Organização Marítima Internacional (IMO), reduziu o teor de enxofre em combustíveis para a navegação marítima para menos que 0,5% (m/m) (ANP, 2019). Além disso, em 2011 foi adotada a redução do teor máximo de S em óleo diesel para até 50 mg kg<sup>-1</sup> (conhecido como S50) através da resolução nº 62/2011 (ANP, 2011). Anos depois, através da aprovação da resolução nº 50/2013, o teor máximo de S no óleo diesel foi reduzido para 10 mg kg<sup>-1</sup> (S10) (ANP, 2013)

Adicionalmente, os compostos de enxofre criam muitos problemas nas refinarias, como corrosão de dispositivos industriais, envenenamento de catalisadores, precipitação de sedimentos e alterações nas propriedades dos produtos finais, como cor, odor e suscetibilidade ao envelhecimento (BAJIA et al., 2017; JOHN et al., 2004; KOWALEWSKA, 2011; LOEFFLER; LI, 1985; MCCOY, 1962).

### **2.2.2 Contaminantes metálicos no petróleo**

No petróleo estão presentes diversos metais e metaloides, onde alguns são classificados como contaminantes, pois afetam o desempenho de equipamentos no processamento, enquanto outros são considerados tóxicos pois, quando emitidos, são prejudiciais à saúde e ao ambiente (GARY; HANDWERK, 2001; SPEIGHT, 2001; THOMAS, 2001). A legislação de vários países vem limitando a emissão de algumas espécies químicas por causa do comprovado efeito deletério no meio ambiente e na saúde humana (DIRECTIVE 98/70/EC, 1998).

O teor de metais em petróleo é da ordem de 10 a 1000 mg kg<sup>-1</sup>, porém apesar de parecer insignificante, quando se considera que as operações são contínuas, rapidamente podem ocorrer deposições na superfície dos catalisadores, levando a sérias perdas de atividade (SPEIGHT, 2001). Muitos compostos metal-orgânicos são adicionados como aditivos nos derivados para melhorar as características dos produtos. No entanto, os níveis de alguns elementos (e suas espécies), como por exemplo As, Cd, Hg e Pb, devem ser monitorados por causarem impactos pela emissão no ambiente, mesmo em pequenas quantidades (SPEIGHT, 2001; THOMAS, 2001). O Co é um dos elementos que é incorporado na matriz da rocha geradora de petróleo durante a degradação bioquímica ou térmica da matéria orgânica ou através de alteração secundária (lixiviação ou biodegradação) e migra da rocha reservatório para o petróleo tornando-se um dos seus componentes (ALTGELT; BODUSZYNSKI, 1994; SPEIGHT, 2006). Além disso, o Co é um dos elementos importantes nas

reações enzimáticas que ocorrem nos processos naturais de degradação de petróleo em reservatórios (ALTGELT; BODUSZYNSKI, 1994; SPEIGHT, 2006).

Os grupos de elementos metálicos com concentração significativa no petróleo estão originalmente associados a compostos orgânicos específicos, como por exemplo as porfirinas. Em geral, Ni e V são os constituintes metálicos que causam maior preocupação para o refino de petróleo, devido aos problemas relacionados a esses processos, mas a presença de Al, Ca, Fe, Mg, Na, entre outros, também é significativa (SPEIGHT, 2001, 2002; THOMAS, 2001).

Os elementos como Ca, Mg, Ti e Zn estão presentes como compostos organometálicos e, por sua vez, apresentam propriedades tensoativas. Esses metais são geralmente adsorvidos na interface água/petróleo e podem atuar como estabilizadores de emulsão (MUNOZ et al., 2019; SPEIGHT, 2002; TISSOT; WELTE, 1984). Por outro lado, elementos como Cu, Ni e V, que quase sempre estão associados aos materiais de origem vegetal e animal, podem ser complexados com compostos de hemoglobina ou pigmentos derivados da clorofila na formação do petróleo (MUNOZ et al., 2019; SPEIGHT, 2001, 2002). Adicionalmente, Ni e V estão presentes como uma classe de compostos solúveis em óleo associados, principalmente, a estruturas porfirínicas (SPEIGHT, 2001). A razão Ni/V é comumente utilizada para estabelecer relações quanto à origem geológica do petróleo e fornece dados valiosos, como a maturação e as condições ambientais presentes durante a formação (SPEIGHT, 2001, 2006).

Em geral, o teor de metais tem um efeito negativo devido à desativação dos catalisadores pelo recobrimento dos poros, deposição de metais na superfície, deformação e fissuração de reatores (ALTGELT; BODUSZYNSKI, 1994; PANARITI et al., 2000; SPEIGHT, 2002).

Geralmente, Ni e V estão presentes em concentração superior a outros metais no petróleo, com a exceção de quando contaminados com sais coproduzidos (cloretos de metais alcalinos e alcalino terrosos) ou produtos de corrosão introduzidos durante o transporte (por exemplo, Fe) (SPEIGHT, 2001, 2002; THOMAS, 2001).

## 2.3 TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS PARA A DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM PETRÓLEO

A decisão sobre a viabilidade de uso do petróleo na etapa de refino, exige uma avaliação minuciosa e periódica de propriedades físicas e químicas do petróleo extraído. Como descrito anteriormente, vários elementos encontram-se em baixa concentração no petróleo, sendo que a importância sobre a sua determinação foi previamente apresentada nas seções 2.2.1 e 2.2.2.

Uma variedade de técnicas de espectrometria atômica tem sido usada para a determinação de elementos (metais e não metais), dentre as quais GF AAS (ENDERS et al., 2016; SEEGER et al., 2019), NAA (ADEYEMO et al., 2004), ICP OES (DUYCK et al., 2002; PEREIRA et al., 2009a; VIEIRA et al., 2019), ICP-MS (PEREIRA et al., 2010), XRF (ASTM D4294-16, 2016), entre outras (CRUZ et al., 2015).

Os procedimentos que envolvem a análise direta de petróleo, como a GF AAS, possuem algumas características importantes, como a possibilidade do uso de pequenas quantidades de amostra, além de boa sensibilidade e seletividade, bem como a possibilidade de calibração com soluções aquosas (BUTCHER, 2013). Dentre as técnicas que necessitam um mínimo de preparo de amostras, destaca-se a NAA que pode ser uma alternativa para a determinação de elementos em diversas matrizes, incluindo o petróleo, porém é necessário um reator nuclear e tempo longo de análise, o que dificulta a disseminação da técnica (ADEYEMO et al., 2004).

### 2.3.1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A ICP-MS é uma técnica de determinação multielementar que emprega o plasma (em geral, de argônio) como fonte de excitação/ionização e com detector de massas que permite quantificar analitos em concentrações na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  (THOMAS, 2002). A utilização da técnica de ICP-MS tem sido ampla e comumente relatada para a quantificação de elementos em matrizes com características e complexidade distintas, como polímeros, petróleo, amostras biológicas, produtos farmacêuticos, minérios, produtos industriais e efluentes. A possibilidade de se obter baixos valores de LOQ bem como as determinações multielementar constitui também vantagens para o uso frequente da técnica (BARIN et al., 2012; CHRISTOPHER; VETTER, 2016; DALLA NORA et al., 2017; FLORES,

2014; HOU et al., 2016). Porém, o uso desta técnica é passível de interferências, principalmente, quando envolve amostras com matrizes de composição complexa e/ou de difícil decomposição. Dentre os principais tipos de interferências que afetam as determinações por ICP-MS, destacam-se as interferências espectrais, as quais são causadas principalmente por íons atômicos ou moleculares que apresentam razão massa/carga ( $m/z$ ) igual à do analito. Este tipo de interferência é causada por íons oriundos da matriz, das soluções utilizadas e dos gases usados na geração do plasma (JARVIS; GRAY; HOUK, 1992; THOMAS, 2002). Um exemplo desse tipo de interferência ocorre com o isótopo de  $^{51}\text{V}^+$ , afetado pela presença da molécula diatômica  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  (THOMAS, 2002). Além das interferências poliatômicas, podem ocorrer também alguns problemas com a utilização de soluções ácidas (geralmente com concentração acima de 10%), que podem provocar alterações nas propriedades físicas, como por exemplo viscosidade, densidade e tensão superficial, podendo ocasionar alterações na formação e transporte do aerossol (THOMAS, 2002). Ainda, soluções com elevado teor de carbono podem causar interferências nas determinações, ocasionando um incremento do sinal para alguns elementos (ex: As) (THOMAS, 2002). Adicionalmente, podem ocorrer problemas de entupimento e incrustação na interface do equipamento causados principalmente pela presença de carbono (SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, 2002; THOMAS, 2002).

Geralmente, nas determinações por ICP-MS, a eliminação dos interferentes na etapa do preparo é mais efetiva do que os procedimentos de correção (equações matemáticas) utilizadas nos equipamentos. Contudo, vários métodos para atenuação dos íons poliatômicos são utilizados, como a cela de reação e/ou de colisão, equações matemáticas, dessolvatação, ajuste experimental das condições do plasma, introdução de um gás alternativo, separação cromatográfica, entre outros (THOMAS, 2002).

### **2.3.2 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado**

A técnica de ICP OES também tem a característica de ser multielementar e baseia-se na emissão de fótons a partir de átomos e íons excitados em um plasma, geralmente de argônio (HOU et al., 2016; SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, 2002). Esta técnica é uma ferramenta analítica bem consolidada, de determinação multielementar e amplamente utilizada para análise de rotina. Além disso, seus fundamentos teóricos encontram-se bem difundidos e abordados com detalhes em

diversos livros e artigos científicos da área (BOOM; BROWNER, 1982; HOU et al., 2016; PETTINE et al., 2007; SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, 2002; TREVIZAN; NÓBREGA, 2007).

As interferências espectrais nas determinações por ICP OES são geralmente causadas pela presença dos componentes do ar ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , etc.), pelas soluções utilizadas no preparo de amostras ou pela presença de elevadas concentrações de sais e de carbono resultante da decomposição inadequada da amostra. Por exemplo, os componentes do ar, em geral, absorvem radiação na região do espectro abaixo de 200 nm e influenciam na determinação de halogênios (Br, Cl, F e I), além de P e S. A elevada concentração de sais e/ou C (por exemplo, acima de 8% m/v de sacarose) torna as interferências mais críticas, principalmente no modo de visualização axial (TREVIZAN; NÓBREGA, 2007; WHEAL; PALMER, 2010).

As principais interferências não espectrais observadas na técnica de ICP OES, as quais também são observadas na ICP-MS, estão relacionadas com propriedades físicas que causam mudanças na nebulização e transporte da amostra até o plasma. Dentre essas propriedades, podem ser citadas a viscosidade que afeta as taxas de aspiração e nebulização e as variações na densidade que alteram a quantidade da solução que é transportada para o plasma (HOU et al., 2016; TREVIZAN; NÓBREGA, 2007).

As técnicas espectrométricas de determinação elementar em petróleo requerem, convencionalmente, uma etapa prévia de decomposição da amostra para que forneça soluções compatíveis e se obtenham resultados precisos e exatos (FLORES, 2014; MELLO et al., 2012). Desta forma, é necessário o desenvolvimento de métodos de decomposição eficientes, o que representa um desafio analítico em função da dificuldade de decomposição de matrizes como o petróleo.

## 2.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Nos últimos anos tem sido observados grandes avanços da instrumentação analítica, possibilitando a determinação de analitos em concentrações cada vez mais baixas, mesmo em matrizes complexas. Na prática, a determinação elementar de forma convencional por técnicas espectrométricas, como ICP OES e ICP-MS, geralmente requerem um tratamento adequado para a conversão da amostra (sólida ou líquida) em uma solução aquosa, de modo a ser compatível com a técnica

espectrométrica (FLORES, 2014). De forma alternativa, procedimentos de análise direta, tais como XRF, NAA, entre outras, tem auxiliado na minimização de erros que podem ser provenientes do procedimento de decomposição de amostras devido à possibilidade de perdas e contaminações. Contudo, na maioria das vezes, a calibração não é tarefa fácil (FLORES, 2014; MESTER; STURGEON, 2003). Portanto, a escolha do método de decomposição depende da matriz, do(s) analito(s), da técnica de determinação, da faixa de concentração na amostra, bem como das necessidades quanto à precisão e exatidão (FLORES, 2014; MESTER; STURGEON, 2003).

O método de decomposição de petróleo por via seca em sistema aberto baseia-se no aquecimento da amostra em cadinhos (porcelana ou platina) em fornos tipo mufla (FLORES, 2014; KRUG; NÓBREGA, 2016). Embora esse método seja considerado de execução simples, requer o uso posterior de ácidos, combinado a uma etapa de aquecimento e dissolução para converter o sólido remanescente em solução. Contudo, esta forma de preparo de amostra, geralmente demanda longo tempo de execução (em torno de 12 h ou mais), o que torna um dos principais inconvenientes do método de via seca (KRUG; NÓBREGA, 2016). Ademais, por ser um sistema aberto, há possibilidade de contaminação e perdas por volatilização de alguns analitos durante o aquecimento (KRUG; NÓBREGA, 2016).

Outra forma de preparo de amostra que é comumente empregada para amostras de petróleo é a decomposição por via úmida, onde são utilizados reagentes com alto poder oxidante ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , etc.). Essa classe de métodos de preparo de amostras pode ser executada em sistema aberto ou fechado e aplicando aquecimento convencional (condutivo) ou por irradiação com micro-ondas. Em geral, na decomposição em sistemas abertos, utilizam-se materiais e equipamentos simples e há possibilidade de uso de maior quantidade de amostra e reagentes que nos sistemas fechados (FLORES, 2014; KRUG; NÓBREGA, 2016). Como desvantagens, podem ser citadas a possibilidade de perdas de analito nos sistemas abertos e a temperatura máxima atingida no sistema depende do ponto de ebulição dos reagentes utilizados. Nos métodos por via úmida, usam-se quantidades relativamente elevadas de ácidos concentrados, o que aumenta o risco de contaminação e fornece digeridos com altos teores de ácido residual que pode causar interferências ou comprometer o LOQ devido a elevada diluição necessária antes da medição (FLORES et al., 2004; KRUG; NÓBREGA, 2016). Entretanto, na decomposição por via úmida em sistemas fechados há a possibilidade de decomposição de amostras em temperaturas



elevadas, uso de menores quantidades de reagentes e minimização do risco de contaminação e perda de analitos por volatilização (FLORES, 2014; KRUG; NÓBREGA, 2016; MESTER; STURGEON, 2003).

No caso de amostras de matrizes complexas como petróleo, as premissas de eficiência nem sempre são alcançadas devido à presença de compostos que podem aumentar a estabilidade delas (tais como compostos aromáticos) e, conseqüentemente, dificultar a decomposição. Dessa forma, para a decomposição de petróleo, geralmente é necessária a utilização de sistemas que permitem operar sob condições extremas de pressão (acima de 80 bar) e temperatura (até 280 °C). No entanto, esses sistemas geralmente não são disponíveis na maioria dos laboratórios de rotina, pois possuem custo relativamente elevado (FLORES et al., 2004; MELLO et al., 2012).

#### **2.4.1 Uso de radiação micro-ondas no preparo de amostras**

Desde os anos 1970 que o uso da radiação micro-ondas tem despertado interesse para o preparo de amostras, aliado às suas vantagens de aquecimento rápido e homogêneo das soluções, proporcionando ganho de tempo (FLORES, 2014). Os instrumentos desenvolvidos para o uso e aplicação da radiação micro-ondas são baseados em uma fonte geradora da radiação micro-ondas e um aplicador (THOSTENSON; CHOU, 1999). O aplicador pode ser do tipo multimodo e monomodo. Tendo em vista que a homogeneidade de aquecimento do material está relacionada diretamente com o perfil de distribuição de ondas eletromagnéticas no aplicador, as características dos sistemas do tipo monomodo conferem a esse sistema um aquecimento com melhor eficiência e homogeneidade (THOSTENSON; CHOU, 1999). O tipo de aplicador multimodo é geralmente usado em fornos de micro-ondas domésticos e a presença de modos diferentes resulta em vários pontos de superaquecimento (*hot spots*) dentro da cavidade do forno, o que é considerado uma desvantagem (THOSTENSON; CHOU, 1999).

No que diz respeito aos métodos de preparo de amostras assistidos por radiação micro-ondas, instrumentos modernos foram desenvolvidos especialmente para conferir maior segurança, permitir monitoramento de temperatura e pressão em tempo real, utilizando principalmente tecnologias como sensores de fibra óptica e outros transdutores (FLORES, 2014). Ademais, em função do mecanismo de

aquecimento ser diferente dos convencionais (condução e convecção), há uma grande vantagem quanto à velocidade de aquecimento ser maior em sistemas com radiação micro-ondas (FLORES, 2014; KRUG; NÓBREGA, 2016). O aquecimento gerado pela radiação micro-ondas depende também da natureza e da forma do material, bem como do volume do material a ser irradiado. Quando um material que absorve micro-ondas é irradiado, sua temperatura aumenta principalmente devido à interação das ondas com a matéria. Para líquidos, ocorrem dois processos principais de interação, dependendo das características de íons e solventes na composição do material, que são a condução iônica e rotação de dipolos (FLORES, 2014; THOSTENSON; CHOU, 1999). O mecanismo de condução iônica acontece quando a amostra irradiada comporta-se como um semicondutor elétrico, onde os íons podem se movimentar através do material acompanhando as mudanças no campo elétrico e, portanto, as correntes elétricas resultantes produzem o aquecimento da amostra, devido à resistência elétrica (STUERGA; DEMOTTE, 2002; THOSTENSON; CHOU, 1999). O mecanismo de rotação de dipolos ocorre em materiais que contêm moléculas com momento dipolar, onde os dipolos tendem a se alinhar na direção do campo elétrico e deslocam-se aleatoriamente. A orientação dos dipolos não ocorre ao mesmo ritmo do campo elétrico, e conseqüentemente ocorre uma relaxação dielétrica, onde parte da energia armazenada é dissipada na forma de calor, devido ao atrito dos dipolos com as moléculas da vizinhança (FORTUNY et al., 2008; STUERGA; DEMOTTE, 2002; THOSTENSON; CHOU, 1999)

Combinando todas as potencialidades da aplicação da radiação micro-ondas, várias aplicações na química analítica têm sido reportadas como, por exemplo, a decomposição assistida por micro-ondas (MAD) (DOS ANJOS et al., 2018), a extração assistida por micro-ondas (MAE) (DOS ANJOS et al., 2018), a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) (PEREIRA et al., 2010)(DE SOUZA et al., 2006; FLORES, 2014; PEREIRA et al., 2009b; ZLOTORZYNSKI, 1995), entre outras.

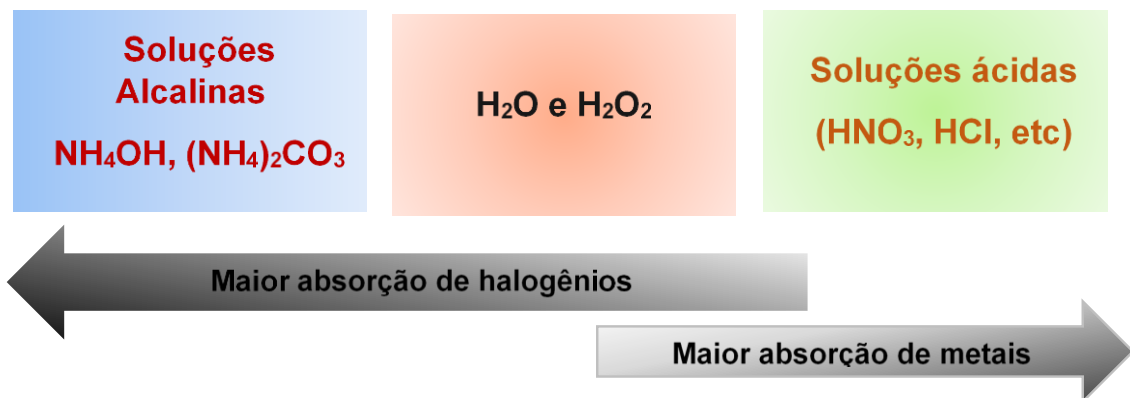
#### **2.4.2 Métodos de combustão**

O uso da combustão em sistemas fechados para o preparo da amostra iniciou em 1881 com o trabalho de Berthelot (Berthelot, 1881 apud FLORES et al., 2004), que utilizou um sistema semelhante a uma bomba calorimétrica para decomposição de amostras orgânicas sob pressão de O<sub>2</sub> para a posterior determinação de enxofre

(FLORES et al., 2004). Após o aperfeiçoamento (alguns dos quais serão descritos a seguir), os sistemas de combustão foram aplicados com sucesso para a decomposição de diversos tipos de amostras orgânicas, especialmente para a determinação de metais, não-metais e halogênios, além de ser aplicável para amostras de difícil decomposição como carvão, polímeros e petróleo (FLORES, 2014; FLORES et al., 2007).

Com a decomposição da matriz orgânica, idealmente, o carbono é convertido principalmente em  $\text{CO}_2$ , o hidrogênio em  $\text{H}_2\text{O}$ , e o nitrogênio e o enxofre em seus respectivos óxidos. Os outros elementos permanecem na forma de íons em solução (MESTER; STURGEON, 2003). Entretanto, na prática esses pressupostos dependem da matriz a ser decomposta, bem como da forma em que os analitos encontram-se ligados. Nos métodos de combustão, os metais podem ser retidos quantitativamente em soluções absorvedoras ácidas, enquanto que halogênios tem melhor afinidade com soluções alcalinas ou neutras (Figura 1) (FLORES, 2014; KRUG; NÓBREGA, 2016; MESTER; STURGEON, 2003).

Figura 1 - Esquema da interação dos analitos em relação ao tipo de solução absorvedora.



A ignição nos métodos de combustão, pode ser feita por irradiação infravermelha que é focada na amostra, como nos sistemas de frasco de oxigênio (MACDONALD, 1961) e Trace-O-Mat (KNAPP et al., 1981), por ignição por corrente elétrica (KRUG; NÓBREGA, 2016) e ainda com irradiação micro-ondas (FLORES et al., 2004). Os métodos de combustão também podem ser operados em sistemas abertos, por exemplo via seca (KRUG; NÓBREGA, 2016), ou em sistemas semifechados exemplos combustão de Wickbold com chama de hidrogênio-oxigênio

(WICKBOLD, 1952) e a combustão iniciada por micro-ondas focalizado (FMIC) (BARIN et al., 2012). Dentre os métodos de combustão em sistema fechado, destacam-se a bomba de combustão, a combustão em frasco de Schöniger, e a combustão iniciada por micro-ondas (FLORES, 2014; KRUG; NÓBREGA, 2016), os quais serão descritos a seguir. Neste trabalho não serão abordados os métodos em sistemas abertos por estes não constituírem o foco principal da pesquisa.

#### *2.4.2.1 Bomba de combustão*

A bomba de combustão é constituída por um frasco de aço inoxidável, pressurizado com O<sub>2</sub> (10 a 30 bar), na qual a amostra de composição orgânica é queimada e os analitos são retidos em uma solução absorvedora adequada previamente adicionada no frasco (FLORES et al., 2007; KRUG; NÓBREGA, 2016). Geralmente, a amostra é prensada na forma de comprimido e, posteriormente, posicionada em um suporte metálico. Um fio de platina é prensado com a amostra e suas duas extremidades são conectadas a dois eletrodos onde é aplicada uma corrente elétrica para ignição (FLORES, 2014). A queima da amostra acontece em poucos segundos e, após a combustão, o frasco é resfriado em banho de água ou de gelo (FLORES et al., 2007).

As principais vantagens da bomba de combustão são a possibilidade de serem usadas massas elevadas de amostra e obtenção de digeridos com baixo teor de carbono residual (FLORES et al., 2007; KRUG; NÓBREGA, 2016). Contudo, há grande risco de contaminação pelas paredes internas do frasco metálico, baixa frequência analítica, ausência de etapa de refluxo e longo tempo de resfriamento.

#### *2.4.2.2 Frasco de combustão de Schöniger*

Em 1892, Hempel propôs um método para decomposição por combustão de amostras com matriz orgânica, que consistia da ignição elétrica de cerca de 500 mg de amostra envolvida em papel filtro em uma grade de platina suspensa no interior de um frasco de 10 L (HEMPEL, 1892; MACDONALD, 1961). O método criado por Hempel passou por algumas modificações ao longo dos anos e uma delas foi a alteração do papel de filtro por algodão como forma de melhorar a etapa de ignição (MACDONALD, 1961).

Anos mais tarde, em 1955, Schöniger aplicou o método de combustão para microanálise e demonstrou que poderiam ser obtidos resultados tão bons quanto os dos métodos convencionais existentes (modificações do método proposto por Hempel) (MACDONALD, 1961; SCHÖNIGER, 1955). Assim, as modificações propostas por Schöniger foram as mais destacadas na época. O frasco de Schöniger ficou conhecido como sendo um sistema de combustão em sistema fechado no qual a amostra é envolvida em um papel de filtro (geralmente papel com baixo teor de cinzas) fixado em uma grade de platina (MACDONALD, 1961; METELKA; SLAVÍKOVÁ; VYTRÁS, 2002). A amostra e a solução absorvedora devem estar contidas em um erlenmeyer sem contato entre ambos e preenchido com O<sub>2</sub>. Este método possui vantagens por ser simples, consome menos tempo, custo relativamente baixo e, por operar em sistema fechado, há poucos riscos de perdas de analito por volatilização (METELKA; SLAVÍKOVÁ; VYTRÁS, 2002).

No método de combustão com frasco de Schöniger, o processo de ignição da amostra pode ser de forma manual, elétrica ou com lâmpada infravermelho (GENG et al., 2008; HILP, 1998). Considerando a segurança do sistema, preferencialmente são usadas a ignição elétrica ou por infravermelho, por serem de forma mecanizada (GENG et al., 2008). Entretanto, este método de combustão tem como desvantagens o risco de contaminação, limitação da massa a ser utilizada (50 a 150 mg para frascos de 500 mL) e baixa frequência de processamento (GENG et al., 2008; MELLO et al., 2013; METELKA; SLAVÍKOVÁ; VYTRÁS, 2002).

#### *2.4.2.3 Combustão iniciada por micro-ondas*

A MIC foi proposta por BARIN (2003) como método de preparo de amostras biológicas para determinação de metais e não-metals. Posteriormente, o sistema comercial foi desenvolvido por FLORES e colaboradores (2004) e tem sido amplamente aplicado para a decomposição de matrizes de composição majoritariamente orgânica (MESKO et al., 2020; NASCIMENTO et al., 2017; PICOLOTO et al., 2019; RONDAN et al., 2018), porém algumas aplicações também foram desenvolvidas para matrizes inorgânicas (PEREIRA et al., 2017; PICOLOTO et al., 2012). Esse método associa as vantagens das características dos sistemas de combustão, como a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger, com as da decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado. A MIC

tem sido aplicada para a decomposição de amostras em pouco tempo (combustão em menos de 1 min), seguido de uma etapa de refluxo, totalizando cerca de 5 min e, obrigatoriamente, 20 min de resfriamento. Dentre as principais características, destacam-se o mínimo consumo de reagentes, baixos teores de carbono residual, reduzidos valores dos brancos e obtenção de digeridos compatíveis com diferentes técnicas de determinação (CHRISTOPHER; VETTER, 2016; FLORES et al., 2007; MELLO et al., 2012).

Na MIC, a amostra (geralmente sólida) é prensada na forma de comprimidos e depositada sobre disco de papel filtro umedecido com iniciador de combustão (preferencialmente  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e posicionados sobre um suporte de quartzo. Em seguida, o suporte contendo a amostra é introduzido nos frascos contendo uma solução absorvedora adequada, os quais são pressurizados com  $\text{O}_2$ , colocados no rotor e iniciado o programa de irradiação. Por fim, após a combustão, os gases resultantes são absorvidos e, se necessário, pode ser aplicada uma etapa de refluxo para garantir a recuperação quantitativa dos analitos (FLORES et al., 2007).

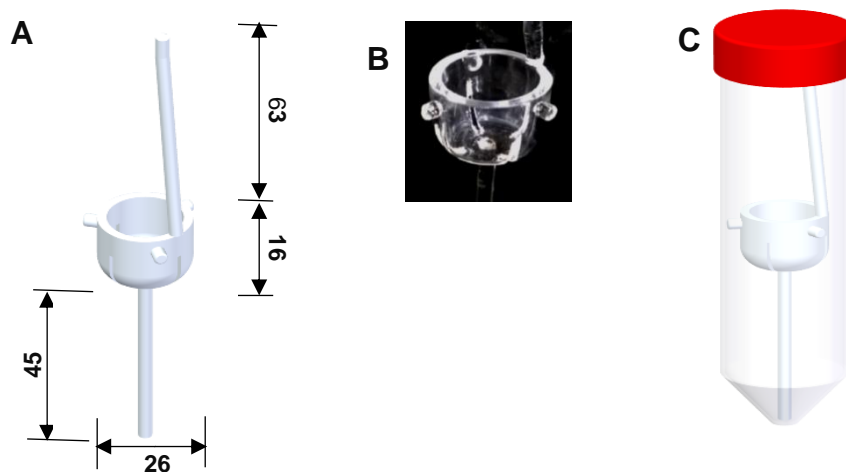
Na literatura tem sido descritas diversas aplicações da MIC para a decomposição de diferentes tipos de amostras orgânicas e inorgânicas, tais como material botânico (NASCIMENTO et al., 2017), petróleo (PEREIRA et al., 2010), carvão (CHRISTOPHER; VETTER, 2016; CORAZZA et al., 2016), polímeros (FLORES et al., 2013) e solos (PICOLATO et al., 2012). De modo a contornar os problemas relacionados com a decomposição de amostras líquidas e viscosas inflamáveis, devido a possibilidade do aumento rápido da pressão durante a combustão e causar riscos de explosão, podem ser usadas lã de vidro (CRUZ et al., 2015) e lã de quartzo (DALLA NORA et al., 2017) como retardantes de chama.

#### *2.4.2.4 Combustão iniciada por micro-ondas em frascos descartáveis*

O método de MIC pode ser considerado como um dos principais avanços nos métodos de combustão e sua aplicação é consolidada para diversas matrizes e analitos (CHRISTOPHER; VETTER, 2016; FLORES, 2014). Com base nas vantagens da MIC, recentemente foi proposta a MIC-DV para a decomposição de amostras de sangue para determinação de Cl, Br e I (WAECHTER, 2017) e decomposição de amostras biológicas visando a determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sr e Zn (DUARTE et al., 2020).

A MIC-DV foi originalmente executada em um forno micro-ondas doméstico, onde é inserido um rotor de Al contendo os frascos descartáveis de polipropileno (PP). O sistema de MIC-DV consiste em um suporte de quartzo modificado, com base no modelo da MIC, o qual é colocado no interior de um frasco de PP. O suporte de quartzo contendo pequenos pontos saliente ao redor da base (Figura 2A) foi cuidadosamente projetado e ajustado às dimensões e características do frasco de PP para evitar aquecimento excessivo e danos às paredes do mesmo. Na Figura 2 está mostrado o modelo e as dimensões do suporte de quartzo desenvolvido para utilização no sistema de MIC-DV e o frasco de polipropileno de 50 mL.

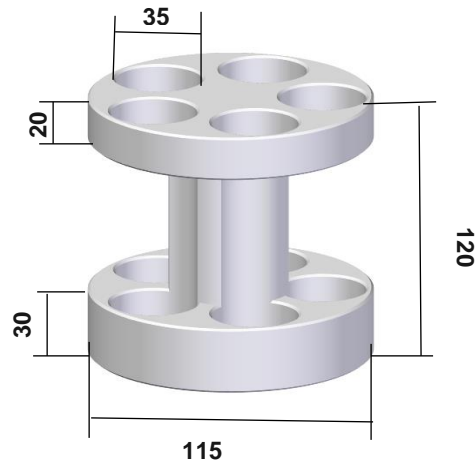
Figura 2 – Sistema de MIC-DV. Suportes de quartzo projetado para MIC-DV com dimensões em mm (A); Imagem detalhada da base do suporte de quartzo (B); Frasco de PP de 50 mL com o suporte inserido no seu interior (C).



Fonte: (DUARTE et al., 2020)

O rotor utilizado no sistema é confeccionado em Al e possui capacidade para 5 frascos de PP, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Rotor de Al com capacidade para 5 frascos (dimensões em mm).



Fonte:(DUARTE et al., 2020)

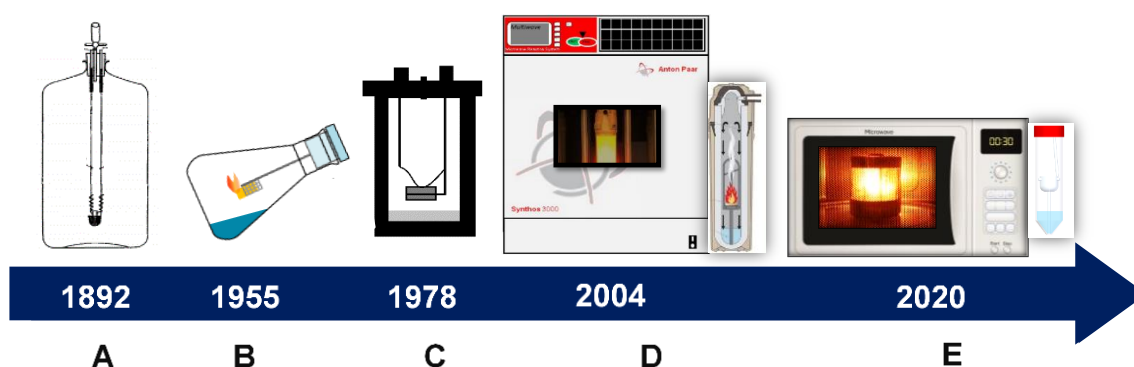
No trabalho pioneiro da MIC-DV, foi aplicada para a decomposição de sangue e posterior determinação de Cl, Br e I por ICP-MS (WAECHTER, 2017). Em outro trabalho foi feita a decomposição de materiais de referência certificados (CRMs) botânicos para a determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sr e Zn por ICP OES. Os autores utilizaram 20 mg de amostra na forma de comprimido e 5 mL de  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  como solução absorvedora (DUARTE et al., 2020). Foram obtidas concordâncias entre 100 e 114% para os elementos investigados e o teor de carbono dissolvido no digerido foi inferior a 500 mg  $\text{L}^{-1}$  (DUARTE et al., 2020).

Embora os fornos de micro-ondas domésticos não sejam projetados para operação em ambientes corrosivos ou sob condições de alta pressão, desde que observados todos os cuidados nos procedimentos realizados, não são esperados danos ao equipamento (DUARTE et al., 2020). A MIC-DV apresenta vantagens como instrumentação simples e de fácil aquisição, execução sob pressão atmosférica, boa eficiência de decomposição, possibilidade de uso de soluções diluídas, análise feita no mesmo frasco de decomposição e baixo risco de contaminação (DUARTE et al., 2020; WAECHTER, 2017). Destacam-se como principais limitações do sistema o uso de pequena massa amostra e ausência de etapa de refluxo. Contudo, o uso de massas pequenas de amostra constitui uma vantagem no que tange às boas práticas de acordo com a Química Analítica Verde (GAC) e quando existe uma limitação



quanto a quantidade de amostra. A MIC-DV é um método de preparo de amostra de potencial uso em rotina, principalmente pelo baixo custo envolvido e fácil aplicação. Na Figura 4 é mostrada a evolução temporal dos métodos de combustão em sistema fechado até os dias atuais.

Figura 4 - Evolução temporal dos sistemas fechados de combustão. A) Sistema proposto por Hempel (HEMPEL, 1892); B) Frasco de combustão de Schöniger; C) Bomba de combustão (Company Parr Instrument, 1978); D) MIC; E) MIC-DV.



Para exemplificar os métodos de preparo de amostra que foram aplicados para decomposição de petróleo e derivados com posterior determinação de elementos por diversas técnicas, foram selecionados alguns trabalhos da literatura, os quais estão apresentados na Tabela 2.

Dentre os trabalhos revisados que se encontram na Tabela 2, foram encontradas aplicações para a determinação de metais e não metais em petróleo e derivados, utilizando principalmente as técnicas de ICP OES e ICP-MS na determinação, além de IC e HR-CS-GF MAS.

Dos trabalhos revisados, em um deles utilizou a determinação por amostragem direta, onde foram utilizados cerca de 1,5 mg do petróleo para posterior determinação de Cl. Em outros trabalhos foram utilizados como métodos de preparo de amostra tais como a calcinação combinada com decomposição ácida, extração assistida por ultrassom e diluição com solvente orgânico para subsequente determinação de diversos elementos. Contudo, os métodos assistidos por radiação micro-ondas representam a maioria, destacando-se a MAD e a MIC. Cabe salientar que a MAD foi empregada para decomposição do petróleo e posterior determinação de metais,

enquanto a MIC foi utilizada como método de preparo para posterior determinação de metais e não metais.

Para os métodos de preparo para petróleos foi recorrente o uso de condições severas de temperatura (entre 210 e 1000 °C) bem como gasto de quantidades de reagentes relativamente elevadas (entre 6 e 10 mL) e consequente geração de grandes quantidades de resíduos. Adicionalmente, esses métodos demandam tempos de exceção que variam de 1 a 12 h.

Tabela 2 - Trabalhos descritos na literatura para determinação de metais e não metais em petróleo e derivados.

(Continua)

Método de preparo de amostra	Amostra	Analitos	Descrição do procedimento	Técnica de quantificação	Referência
Calcinação e decomposição ácida	Petróleo	Ni e V	Calcinação de 5 g de petróleo em tubos de cultura Pyrex™ descartáveis de 10 mL, tapados com lã de quartzo e aquecidos a 550 °C por 12 h; Após calcinação, adição de 4 mL de HNO <sub>3</sub> e 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% para dissolução das cinzas e adição de 1 mL de HCl concentrado; os valores de LOQ não foram informados.	ICP-MS	(SUGIYAMA; WILLIAMS-JONES, 2018)
MAD	Petróleo	Ni e V	Decomposição de 0,10 g de petróleos em 3 etapas: i) adição de 3 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado e repouso por 30 min a temperatura ambiente, ii) aquecimento em forno micro-ondas 20 min a 180 ° C e iii) após o esfriamento adição de 4 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e aquecimento em forno micro-ondas a 180 °C por 20 min; LOQs: 0,79 µg g <sup>-1</sup> para Ni e 0,20 µg g <sup>-1</sup> para V.	ICP OES	(DOS ANJOS et al., 2018)
Extração assistida por ultrassom	Petróleo	Cd, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn	Extração de 0,2 g de petróleo por adição de 2 mL de HNO <sub>3</sub> e 0,2 mL de tolueno, agitação em vórtex por 2 min e posterior aquecimento a 85 °C por 30 min em banho maria; após aquecimento a mistura resultante foi colocada em banho de ultrassom por 15 min; LOQs (em µg g <sup>-1</sup> ): 0,03 para Cd, 0,01 para Cr, 0,03 para Fe, 0,008 para Mn, 0,21 para Mo, 0,31 para Ni, 0,04 para Ti, 0,01 para V e 0,62 para Zn.	ICP OES	(DE SOUZA et al., 2006)

Tabela 2 - Trabalhos descritos na literatura para determinação de metais e não metais em petróleo e derivados.

(Continuação)

Método de preparo de amostra	Amostra	Analitos	Descrição do procedimento	Técnica de quantificação	Referência
MAD	Petróleo	Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V e Zn	Decomposição de 250 mg de petróleo com 6 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado e 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (m/m); O programa de irradiação do forno micro-ondas foi com potência de 400 W por 10 min e 1000 W por 10 min, ambos com rampa de 10 min; 20 min de resfriamento; a temperatura máxima foi limitada em 230 °C.	ICP OES	(PEREIRA et al., 2010)
MIC	Petróleo leve e pesado	Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V e Zn	Combustão de 500 mg de petróleo foram acondicionados em filmes de polietileno, colocadas sob papel de filtro umedecido com 50 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> e queimadas sob 20 bar de O <sub>2</sub> com uma etapa de refluxo de 5 min; após avaliação foi utilizado como solução absorvedora HNO <sub>3</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> .	ICP-MS	(PEREIRA et al., 2010)
MIC	Resíduos de destilação de petróleo a pressão atmosférica e vácuo	Ni, V e S	Combustão de 500 mg de resíduos de destilação petróleo envolvidas em filme de polipropileno; Foi usado HNO <sub>3</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> com solução absorvedora, a combustão ocorreu sob 20 bar de O <sub>2</sub> e uma etapa adicional de refluxo de 5 min; LODs: 2 µg g <sup>-1</sup> para S, 0,2 µg g <sup>-1</sup> para Ni e 0,1 µg g <sup>-1</sup> para V.	ICP OES	(MELLO et al., 2009)

Tabela 2 - Trabalhos descritos na literatura para determinação de metais e não metais em petróleo e derivados.

(Continuação)

Método de preparo de amostra	Amostra	Analitos	Descrição do procedimento	Técnica de quantificação	Referência
MIC	Óleo diesel	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e V	Combustão de 400 mg de óleo diesel, usando lã de quartzo como retardante de chama foi decomposto; Foi usado 6 mL de solução HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> com solução absorvedora, 50 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> como auxiliar de combustão e queima sob 20 bar de O <sub>2</sub> e uma etapa adicional de refluxo de 5 min; LOQs (em µg g <sup>-1</sup> ): 0,001 para Cd, 0,005 para Co, 0,015 para Cr, 0,015 para Cu, 0,02 para Mn, 0,15 para Ni, 0,20 para Pb e 0,006 para V.	ICP-MS	(DALLA NORA et al., 2017)
MIC	Resíduos de vácuo de destilação de petróleo	Cl	Combustão de 400 mg de resíduos de destilação a vácuo de petróleo colocado sobre um disco de papel de filtro umedecido com 50 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> ; Foram avaliadas como soluções absorvedoras H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e a necessidade ou não de uma etapa de refluxo; Foi selecionado (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25 mmol L <sup>-1</sup> como solução absorvedora; O LOQ não foi informado.	ICP OES, IC	(PEREIRA et al., 2009b)
MAD	Petróleo	REEs, Ba, Be, Ca, Fe, Li, Rb, Sr, Th e U	Decomposição de 400 mg de petróleo em duas etapas: i) adição de mistura de HNO <sub>3</sub> e HClO <sub>4</sub> , reação em autoclave por 1 h; ii) decomposição com HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em forno micro-ondas por 1 h; Os LOQs não foram informados.	ICP-MS	(GOTTIKH; PISOTSKY; ZHURAVLEV, 2008)

Tabela 2 - Trabalhos descritos na literatura para determinação de metais e não metais em petróleo e derivados.

(Continuação)

Método de Preparo de amostra	Amostra	Analitos	Descrição da metodologia	Técnica de Quantificação	Referência
MIC	Petróleo extra-pesado	Cl e S	Decomposição de 500 mg de petróleo extrapesado, usando 6 mL de 25 mmol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> como solução absorvedora, 50 µL de solução 6 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> como iniciador de combustão, sob 20 bar de O <sub>2</sub> e etapa de refluxo por 5 min; LODs: 12 µg g <sup>-1</sup> para Cl e 2 µg g <sup>-1</sup> para S.	ICP OES e IC	(PEREIRA et al., 2009a)
Amostragem direta	Petróleo	Cl	Pipetagem direta de 1,5 mg de petróleo na plataforma de grafite; monitoramento das moléculas de AlCl, InCl e SrCl; avaliação da exatidão com CRM (NIST 1634c) e comparação dos resultados com os obtidos por MIC, MAE, ASTM D6470- 99 e NAA. LODs: 2,5 µg g <sup>-1</sup> para AlCl, 8 µg g <sup>-1</sup> para InCl e 1,6 µg g <sup>-1</sup> para SrCl.	HR-CS GF MAS	(ENDERS et al., 2016)

Tabela 2 - Trabalhos descritos na literatura para determinação de metais e não metais em petróleo e derivados.

(Conclusão)

Método de preparo de amostra	Amostra	Analitos	Descrição do procedimento	Técnica de quantificação	Referência
MIC	Petróleo Pesado	Cl e S	Combustão de 500 mg de resíduos de destilação a vácuo de petróleo colocado sobre um disco de papel de filtro umedecido com 50 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> ; Foram usadas como soluções absorvedoras 9 mmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ou 25 mmol L <sup>-1</sup> de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; LOQs: 12 µg g <sup>-1</sup> para Cl e 8 µg g <sup>-1</sup> para S.	ICP OES	(DE MORAES et al., 2010)
Diluição com solvente orgânico	Petróleo	Ag, As, Br, Cd, Hg, Ni, Pb e V	Diluição em xileno na proporção de (1:250) e os elementos foram determinados combinando o ICP-MS nebulizador de alta eficiência por injeção direta (DIHEN); avaliação da exatidão com CRM e teste de recuperação com valores entre 101 e 107%; Os LOQs não foram informados.	ICP-MS	(KAHEN et al., 2003)

## 2.5 Química analítica verde - Generalidades

A validação de métodos é comumente feita com base no seu desempenho analítico, incluindo critérios como exatidão, precisão, linearidade, LOD, LOQ, entre outros (FLORES, 2014; KRUG; NÓBREGA, 2016; MAGNUSSON; ORNEMARK, 2014). Todavia, tem havido maior preocupação para que os métodos atendam de forma mais abrangente possível aos pressupostos da GAC. Na GAC, há preocupação em tornar todos os procedimentos analíticos envolvidos mais amigáveis ao meio ambiente e com maior segurança ao operador (KEITH; GRON; YOUNG, 2007). Em diversos procedimentos analíticos existe a necessidade do uso de reagentes tóxicos nas etapas de preservação da amostra, preparo, calibração, possibilitando a geração de resíduos em maiores quantidades e, diversas vezes, com maior toxicidade até mesmo que a amostra original (KEITH; GRON; YOUNG, 2007).

Desse modo, tornar os procedimentos analíticos verdes é bastante complexo, porque envolve diversos parâmetros a serem considerados e que não são facilmente quantificáveis (NOWAK; KOŚCIELNIAK, 2019). Porém, existem trabalhos na literatura que investigam e disponibilizam formas que auxiliam a quantificação do quão verde pode ser um método analítico, baseando-se nos princípios da GAC (GAŁUSZKA et al., 2012; KEITH; GRON; YOUNG, 2007; NOWAK; KOŚCIELNIAK, 2019; PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020).

De acordo com PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020) os 12 princípios da GAC consistem em:

- ✓ Priorizar técnicas analíticas de quantificação direta de modo a evitar o tratamento da amostra;
- ✓ Utilizar quantidades mínimas de amostra e reduzir ao máximo as etapas nos procedimentos;
- ✓ Fazer medições *in situ* sempre que possível;
- ✓ Integrar os processos analíticos e operações, visando economia de energia e reagentes;
- ✓ Utilizar métodos automatizados e miniaturizados;
- ✓ Evitar etapa de derivatização;
- ✓ Minimizar/eliminar a geração de resíduos ou gerenciar adequadamente os resíduos gerados;



- ✓ Priorizar métodos multi-analito ou multi-parâmetro em relação aos métodos que determinam um analito de cada vez;
- ✓ Minimizar o consumo de energia;
- ✓ Priorizar o uso de reagentes obtidos de fontes renováveis;
- ✓ Eliminar ou substituir reagentes tóxicos;
- ✓ Aumentar a segurança do operador.

Na literatura está disponível o software de cálculo *AGREE*, desenvolvido por PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020 que usa os 12 princípios de GAC gerando pontuações que são transformadas em escala (um a zero) e os métodos são classificados e avaliados pelo quão verdes são.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

*Neste capítulo serão descritos os instrumentos, reagentes e procedimentos utilizados durante o desenvolvimento e aplicação do sistema de MIC-DV. Serão descritas todas as etapas da avaliação sistemática e otimização do sistema para a determinação de Cl, S, Co, Ni e V em amostras de petróleo por ICP OES e ICP-MS. Também serão descritos os procedimentos empregados na decomposição das amostras por MIC e MAD para posterior determinação dos analitos, ambos utilizados para fins de comparação com o método de MIC-DV proposto.*

### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação de Cl e S foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vista axial (Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Alemanha) equipado com um nebulizador de fluxo cruzado (Spectro Analytical Instruments), acoplado a uma câmara de nebulização de duplo passo (tipo Scott, Spectro Analytical Instruments) e uma tocha com tubo injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion). Adicionalmente, o mesmo instrumento de ICP OES foi utilizado para a determinação de C. A determinação de Co, Ni e V foi feita utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (NexION® 300X, PerkinElmer, EUA) equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, EUA), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália) e tocha com tubo injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. As condições operacionais do plasma, comprimento de onda selecionado, isótopos monitorados e outras informações dos instrumentos de ICP OES e ICP-MS estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições operacionais dos instrumentos de ICP-OES e ICP-MS para a determinação elementar em petróleo.

Parâmetro	ICP OES	ICP-MS
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1500	1300
Vazão de Ar principal (L min <sup>-1</sup> )	12	18
Vazão de Ar auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,0	1,2
Vazão de Ar nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	1,0	0,98
Cone de amostragem e <i>skimmer</i>	-	Pt
<i>Hyper skimmer</i>	-	Al
Vista de observação	Axial	-
Comprimentos de onda (nm)	C 193,030; Cl 134,724; S 180,669 e Y 371,029	-
Isótopos monitorados (m/z)	-	<sup>59</sup> Co; <sup>60</sup> Ni e <sup>51</sup> V

Para a determinação de Cl, também foi utilizado um sistema de cromatografia de íons (850 professional IC Metrohm, Suíça), constituído de uma bomba, um detector

de condutividade (modelo 819 IC detector, Metrohm), um módulo de supressão química (833 supressor Unit, Metrohm) e um amostrador automático com capacidade para 112 amostras (858 Professional Sampler Processor, Metrohm). Este instrumento foi usado quando a concentração de Cl foi menor que o LOQ do instrumento de ICP OES. Para determinação de S total no petróleo, foi utilizado um analisador elementar 9000NS (Antek Instruments Inc., EUA).

Para a MIC-DV, foi usado um forno de micro-ondas doméstico (modelo Crisp Luminata, Brastemp, Brasil), com dimensões da cavidade do forno de 330 x 600 x 485 mm, 38 L, frequência de operação de 2450 MHz, com uma fonte de energia de 220 V - 50 Hz e com potência nominal de 950 W. Os suportes usados para suportar a amostra na combustão foram confeccionados em quartzo de alta pureza no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria. Um rotor de alumínio com capacidade para 5 frascos foi utilizado para suportar e inserir os frascos no forno de micro-ondas.

Para a comparação dos resultados, as amostras de petróleo também foram decompostas por MIC e MAD. A decomposição das amostras por MIC foi feita em um forno de micro-ondas (Multiwave PRO, Anton Paar, Áustria) com um rotor com capacidade para até 8 frascos de quartzo de volume interno de 80 mL, com temperatura, potência e pressão máximas de 280 °C, 1400 W e 80 bar, respectivamente. Os suportes de quartzo usados na MIC são disponíveis comercialmente (Anton Paar). Para a decomposição por MAD, foi utilizado um forno micro-ondas (Multiwave 3000 Anton Paar, Áustria), equipado com rotor que comporta até 8 frascos de quartzo. O instrumento possui as mesmas características de potência, temperatura e pressão máxima que o utilizado para MIC. Em ambos os sistemas, o controle destes parâmetros é feito por sensores do próprio instrumento e as variações podem ser acompanhadas em tempo real durante os programas de irradiação.

Para a caracterização de algumas propriedades físicas das amostras, foi determinado o teor de água nos petróleos utilizando um titulador automático (836 Titrand, Metrohm) por titulação Karl Fischer, equipado com um eletrodo de platina (8.109.1306, Metrohm) e um módulo de agitação (803 Ti Stand, Metrohm).

A determinação da densidade e do °API das amostras de petróleo foi feita em um densímetro (DMA 4500, Anton Paar) a 20 °C utilizando 3 mL de amostra. A determinação da viscosidade cinemática e dinâmica foi feita utilizando um viscosímetro Stabinger (SVM 3000, Anton Paar) a 40 °C. Essas determinações foram

feitas de acordo as recomendações da norma ASTM D4377-00 (ASTM D4377-00, 2000).

A purificação da água foi feita em sistema Milli-Q® (Ultrapure Water Purification Systems, Merck Millipore, Alemanha), com resistividade superior a 18,2 MΩ cm. A purificação do HNO<sub>3</sub> foi feita em um sistema de sub-ebulição (Milestone, modelo Duopur, Itália).

A separação de eventual material particulado dos digeridos foi feita em uma centrífuga (modelo Q222T208, Quimis Aparelhos Científicos Ltda, Brasil).

A pesagem das amostras foi feita utilizando uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu, Brasil) com precisão de ± 0,0001 g e capacidade máxima de 220 g.

A descontaminação do papel de filtro usado para suportar a amostra foi feita em banho de ultrassom (modelo TI-H-5, 750 W, 35 kHz, Elmasonic, Alemanha) e secos em capela de fluxo laminar (modelo CFLH 12, Veco do Brasil, Brasil). Para descontaminação dos suportes de quartzo foi usada uma chapa de aquecimento (Velp Científica, modelo ARE, Itália).

### 3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e para preparação de todas as soluções foi usada água ultrapura. As soluções de referência de Cl e S (0,25 a 10 mg L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>O) foram preparadas a partir da dissolução dos respectivos sais (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl, Merck, Alemanha). As soluções de referência (0,05 a 10 µg L<sup>-1</sup>) para a calibração do instrumento de ICP-MS foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque multielementar (10 mg L<sup>-1</sup>, SCP33MS, SCP Science, Canadá). Soluções de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 e 10 mol L<sup>-1</sup>, preparadas a partir do respectivo sal em água (Merck), foram usadas como iniciador de combustão para os métodos MIC e MIC-DV, respectivamente. O HNO<sub>3</sub> P.A. (65% m/m, Merck) foi destilado em sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (Milestone, modelo duoPUR). Para a avaliação da exatidão, foi utilizado material de referência certificado (CRM) de óleo cru (*Light-Sour*) de °API 29,3 do *National Institute of Standards and Technology* - NIST 2721 (NIST, USA) com valor certificado para S.

Como auxiliar de combustão e para acondicionar as amostras, foram utilizados discos de papel filtro com baixo teor de cinzas, com 12 mm de diâmetro (Black Ribbon

Ashless, Schleicher e Schuell, Alemanha). Após cortados, os papéis foram descontaminados por imersão em banho de ultrassom com etanol (para determinação de Cl e S) ou HNO<sub>3</sub> 20% (para determinação de Co, Ni e V) por 20 min (2 ciclos e com troca da solução). Posteriormente, os papéis foram lavados com água ultrapura e secos em capela de fluxo laminar. As soluções absorvedoras foram preparadas a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (m/m) (Vetec, Brasil), NH<sub>3</sub> concentrado (Vetec), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, Alemanha) e HNO<sub>3</sub> 14,4 mol L<sup>-1</sup> (Merck).

O teor de água nas amostras de petróleo foi determinado usando reagente Karl Fischer Hydranal Composite 5<sup>®</sup> (Sigma-Aldrich, EUA) e uma mistura de tolueno:metanol na proporção de 3:1 (ambos Vetec) como solvente.

Para a determinação de C nos digeridos, foram preparadas soluções de referência a partir da dissolução de ácido cítrico (Merck) em água ultrapura. Foi utilizada uma solução de Y 1000 mg L<sup>-1</sup> como padrão interno, a qual foi adicionada em todas as soluções de referência, brancos e amostras, com concentração final de 1 mg L<sup>-1</sup>. Previamente a determinação de C, todas as soluções foram purgadas (0,1 L min<sup>-1</sup> por 2 min) com argônio para eliminar espécies de C voláteis dissolvidas (CO<sub>2</sub>, por exemplo).

Argônio (99,998%, White Martins-Praxair, Brasil) foi utilizado para geração de plasma, como gás auxiliar e de nebulização nas determinações por ICP OES e ICP-MS. O argônio foi também utilizado para a purga dos digeridos previamente à determinação de carbono.

Oxigênio com 99,6% de pureza (White Martins-Praxair) foi utilizado para os métodos de combustão (MIC e MIC-DV).

### 3.3 AMOSTRAS

As amostras de petróleo foram provenientes de diferentes campos de petróleo do Brasil e foram cedidas pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES). Devido a necessidade de uma pequena quantidade de amostra para o sistema MIC-DV proposto, foram separadas alíquotas de 50 mL de cada petróleo, os quais foram homogeneizados manualmente por 5 min e transferidos para frascos de polipropileno de 50 mL.

Para este trabalho foram usadas 15 amostras, as quais foram arbitrariamente nomeadas com letras de A até J. Para a otimização da MIC-DV, foi utilizada a amostra A para determinação de Cl e S e a amostra J para determinação de Co, Ni e V. Essas amostras foram selecionadas devido à sua disponibilidade no laboratório e por apresentarem características distintas uma da outra.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização dos parâmetros físico-químicos das amostras de petróleo foi feita pela determinação do teor de água e determinação do °API. Para a determinação do teor de água, foi usado o método de Karl Fischer com titulação potenciométrica, como preconizado na norma ASTM D4377-00 (ASTM D4377-00, 2000). Uma quantidade conhecida de amostra (cerca de 1 g) foi adicionada no frasco de titulação contendo uma mistura de tolueno e metanol, seguido da titulação com o reagente comercial *Hydranal Composite 5*. A concentração do titulante (solução Karl Fischer) foi padronizada utilizando água ultrapura.

Na determinação da viscosidade dinâmica e cinemática, foram utilizados 3 mL do petróleo, introduzidos no viscosímetro a 40 °C. Para a determinação da densidade e do °API, também foram utilizados 3 mL da amostra em um densímetro digital a 20 °C (ASTM D1298-12B, 2017). Tanto o densímetro quanto o viscosímetro foram limpos com tolueno entre as medições. A amostra foi constantemente homogeneizada por agitação manual antes de cada medição.

### 3.5 PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais de uso comum do laboratório, como vidrarias, pinças, entre outros foram descontaminados em solução de HNO<sub>3</sub> 20% (v/v) e/ou água por, no mínimo, 24 h e, posteriormente, lavados com água ultrapura e secos com ar comprimido.

Para a MIC e MAD, os frascos e os respectivos suportes de quartzo (inseridos nos frascos) foram descontaminados com aplicação do seguinte programa de irradiação: *i*) 10 min a 900 W e *ii*) 20 min a 0 W (resfriamento). A descontaminação foi feita com 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e, para os materiais utilizados na MIC, foi feita uma descontaminação adicional com 6 mL de H<sub>2</sub>O ultrapura.

Para a MIC-DV, a descontaminação dos suportes de quartzo foi feita por exposição ao maçarico com chama de O<sub>2</sub> e uma mistura de gases butano e propano por cerca de 3 min, de modo a eliminar os resíduos de matéria orgânica aderidos após a combustão. Em seguida, os suportes foram submersos em solução de HNO<sub>3</sub> 50% e aquecidos em chapa de aquecimento até ebulição por cerca de 30 min. Para a determinação de Cl e S, foi feita uma etapa adicional de aquecimento dos suportes de quartzo na chapa de aquecimento (até a ebulição) com água ultrapura por 20 min. Finalmente, os suportes foram lavados com água ultrapura e secos com auxílio de ar comprimido.

### 3.6 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA

As amostras de petróleo foram decompostas por MIC (MELLO et al., 2009; PEREIRA et al., 2009a) para determinação de Cl e S por ICP OES e por MAD (DE MORAES et al., 2010) para posterior determinação de Co, Ni e V por ICP-MS, ambos para obtenção dos valores de referência. Cabe destacar que, ao contrário da maioria dos trabalhos anteriores que aplicaram a MIC, a combustão foi aplicada para petróleos com valor de °API relativamente alto e com elevada volatilidade. Dessa forma, para a aplicação da MIC, foi utilizada uma nova abordagem para que a amostra pudesse ser colocada na base do suporte de quartzo sem qualquer tipo de acessório e com base em uma adaptação de (PINTO, 2019). Neste procedimento a amostra de petróleo foi acondicionada diretamente sobre dois papéis de filtro e, posteriormente, colocada no suporte de quartzo contendo um terceiro disco de papel umedecido com o iniciador de combustão.

#### 3.6.1 MIC para posterior determinação de Cl e S

Os resultados obtidos após a decomposição por MIC foram utilizados como valores de referência para o método desenvolvido para Cl e S. A MIC foi feita em um forno micro-ondas composto por sistema de pressurização com válvula com trancamento automático quando atingida a pressão desejada. Para o procedimento de MIC, foram pesados cerca de 50 mg de petróleo em dois discos de papel filtro, os quais foram acondicionados no suporte de quartzo contendo um terceiro papel umedecido com 50 µL de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>. Com o auxílio de uma haste de vidro, o



suporte de quartzo com a amostra foi transferido para o interior do frasco de decomposição, no qual foi feita a adição prévia de 6 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  100  $\text{mmol L}^{-1}$  (solução absorvedora) (CORAZZA et al., 2016). As tampas foram cuidadosamente fechadas e os frascos foram colocados no rotor. Em seguida, os frascos foram pressurizados com 20 bar de  $\text{O}_2$  e submetidos ao seguinte programa de irradiação: *i)* 1400 W por 5 min (combustão e refluxo) e *ii)* 0 W por 20 min (resfriamento). Após a decomposição, as amostras foram avolumadas com água ultrapura até 25 mL em frascos de polipropileno para posterior determinação de Cl e S por ICP OES.

### 3.6.2 MAD para posterior determinação de Co, Ni e V

Os resultados após a decomposição por MAD foram utilizados como valores de referência para o método desenvolvido para Co, Ni e V. O método MAD foi aplicado nas amostras para a subsequente determinação de Co, Ni e V. Foram pesados cerca de 400 mg de petróleo diretamente em suporte de vidro (em formato de meia esfera) (RODRIGUES et al., 2014, 2020) previamente descontaminados, os quais foram cuidadosamente inseridos nos frascos de quartzo. Em seguida, foi feita a adição de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%. Posteriormente, os frascos foram deixados em banho maria a 70 °C por 60 min para a liberação de gases resultantes da reação inicial do petróleo com a solução de decomposição para evitar o aumento excessivo de pressão, principalmente no início da decomposição. O programa de irradiação foi *i)* 400 W por 10 min (rampa de 10 min), *ii)* 1000 W por 20 min (rampa de 10 min) e *iii)* 0 W por 20 min (resfriamento). Após o término do programa de irradiação, os digeridos foram diluídos com água ultrapura e avolumados a 25 mL em frascos de polipropileno para posterior determinação de Co, Ni e V por ICP-MS.

### 3.6.3 Combustão iniciada por micro-ondas em frascos descartáveis

Para a otimização do método de MIC-DV proposto, a amostra foi dispensada, com auxílio de um pipetador manual, diretamente no centro de um papel de filtro posicionado na balança analítica. Cabe destacar que o frasco contendo o petróleo foi agitado por 5 min antes da pesagem. Após a pesagem, o papel contendo a amostra foi posicionado sobre a base do suporte de quartzo, com auxílio de uma pinça de

polietileno e segurando pela borda que não contém a amostra, seguido da adição do iniciador de combustão ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) nas bordas do papel. Em seguida, o suporte foi inserido no frasco de PP, contendo a solução absorvedora. O frasco foi purgado com  $4 \text{ L min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  por 60 s, com auxílio de um regulador de vazão. É importante destacar que se deve ter cuidado na etapa de purga para evitar que o  $\text{O}_2$  cause projeção de gotículas da solução absorvedora e molhem o papel contendo a amostra. Para evitar este problema, a tubulação para purga com  $\text{O}_2$  foi posicionada a uma altura próxima da marcação de 15 mL do frasco de PP, ligeiramente abaixo da base do suporte. Após a purga e fechamento da tampa, os frascos foram posicionados em um rotor metálico de Al (com capacidade para até 5 frascos), o qual foi inserido no centro da cavidade do forno de micro-ondas sobre a base giratória. Por fim, as amostras foram submetidas a irradiação com potência máxima por 40 s. Esse tempo foi suficiente para a combustão em todos os frascos, com início da combustão entre 5 a 10 s após início da irradiação.

Após o final da combustão e término da irradiação, o rotor foi retirado da cavidade do forno de micro-ondas. Após o resfriamento, os frascos foram retirados do rotor metálico e agitados manualmente para permitir a lavagem do sistema e permitir a absorção dos analitos. As tampas dos frascos foram abertas, os suportes de quartzo foram removidos, e acondicionados para posterior etapa de quantificação.

A otimização da MIC-DV foi feita avaliando os seguintes parâmetros: solução absorvedora ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  1%;  $\text{NH}_4\text{OH}$  10, 25, 50 e  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25, 50 e  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  para determinação de Cl e S;  $\text{HNO}_3$  0,5; 1; 3; 5 e  $7 \text{ mol L}^{-1}$  para os metais), volume da solução absorvedora (1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mL), massa da amostra (5, 10, 15 e 20 mg), concentração de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (6 e  $10 \text{ mol L}^{-1}$ ), volume de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (20, 30, 40, 50 e  $60 \mu\text{L}$ ), tempo de purga do frasco com  $\text{O}_2$  com vazão de  $4 \text{ L min}^{-1}$  (20, 40, 60 e 80 s) e número de ciclos consecutivos de combustão (1, 2, 3, 4, 5 e 6). É importante destacar que os ciclos consecutivos de combustão consistiram na combustão de petróleo no mesmo frasco de PP e mesma solução absorvedora empregando as condições previamente otimizadas. Para tal, em cada ciclo foi pesada a massa de petróleo e submetidos à combustão. Após agitação manual e resfriamento do frasco, outro papel de filtro com outra alíquota de petróleo foi inserido no mesmo suporte de quartzo, seguido de purga e aplicação do programa de irradiação. O procedimento foi repetido até completar 6 ciclos.

Adicionalmente, para avaliação de potenciais interferências, foi feita a determinação de C nos digeridos nas condições otimizadas. A determinação do teor de carbono em solução após MIC foi adaptada do procedimento descrito na literatura (BIZZI et al., 2014). As determinações foram feitas no mesmo instrumento de ICP OES utilizado para a determinação de Cl e S.

### 3.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A validação do método de MIC-DV foi executada de acordo com os requisitos do guia Eurachem-2014 (MAGNUSSON; ORNEMARK, 2014). Parâmetros do método como faixa de trabalho, linearidade, LOD, LOQ, exatidão e precisão foram sistematicamente avaliadas na determinação de todos analitos. Para a avaliação da exatidão para S, foi utilizado CRM NIST 2721. Adicionalmente, foram feitos ensaios de recuperação (MIC-DV com adição de Cl e S em três níveis de concentração, correspondentes a 1, 2 e 5 vezes o LOQ do método) utilizando soluções de referência aquosas. Os resultados após MIC-DV também foram comparados com os obtidos por MIC (para Cl e S) e por MAD (para Co, Ni e V).

Neste trabalho não foi feito um estudo detalhado sobre a seletividade das técnicas de detecção. Entretanto, a seletividade dos instrumentos de ICP OES e ICP-MS, principalmente pelas evoluções dos componentes como interface, quadrupolos, etc., aliado à boa eficiência de decomposição dos métodos empregados, os instrumentos apresentam características adequadas para separar e discriminar os analitos na presença de outros componentes da matriz (THOMAS, 2002; VANHOE; DAMS; VERSIECK, 1994).

Na Figura 5 está mostrado um fluxograma dos procedimentos realizados durante o estudo.

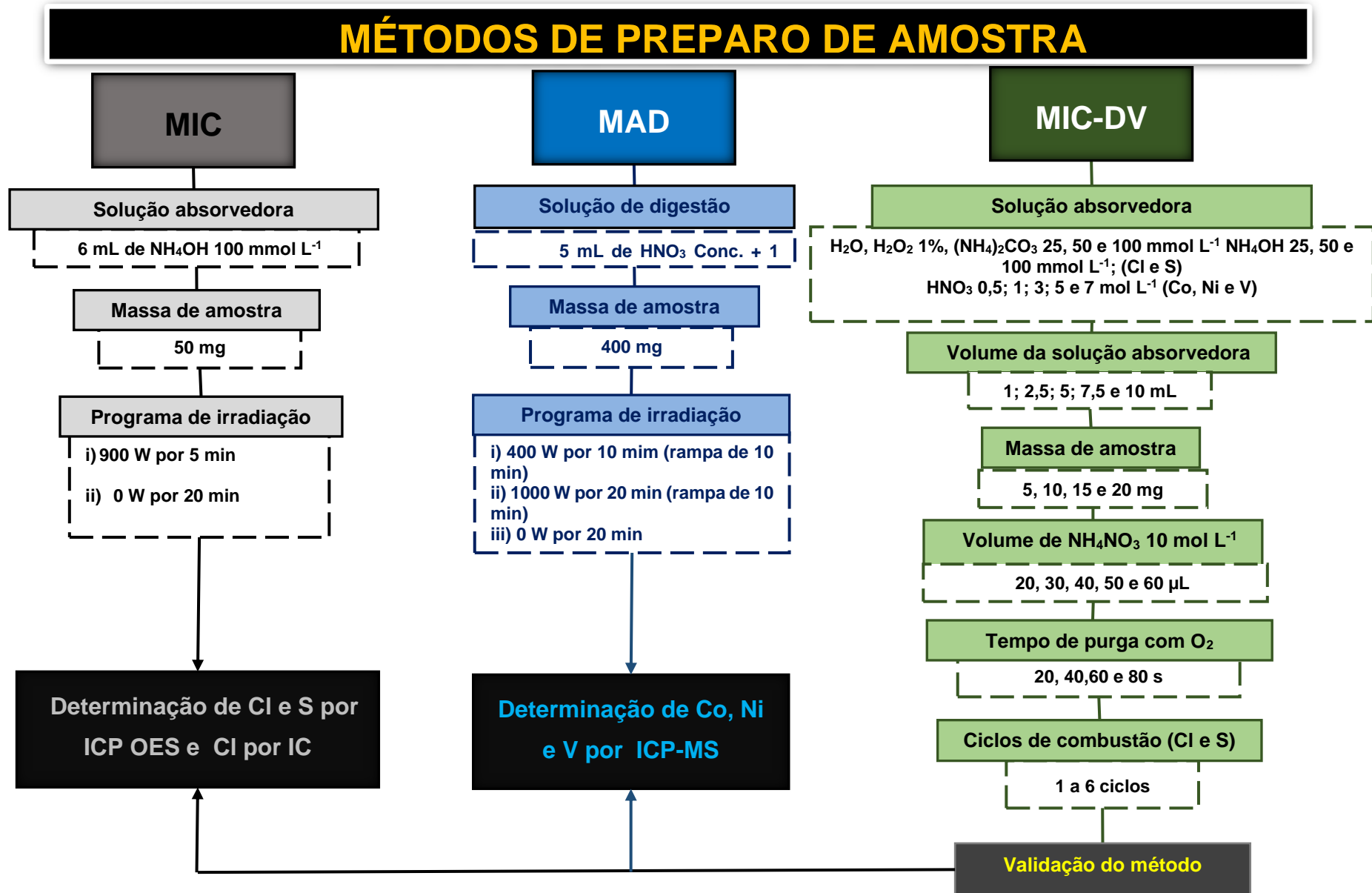
### 3.8 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

O sistema MIC-DV é recente e ainda não foi aplicado para muitas matrizes e, como este foi o primeiro trabalho a ser aplicado para petróleo, foi adotada uma avaliação univariada. Para a comparação de duas médias foi utilizado o teste *t-Student*, com nível de confiança de 95%. Para comparação de três ou mais médias

foi utilizada a análise de variância (ANOVA). Todos os cálculos estatísticos foram feitos usando o software *Minitab* (Minitab Inc., versão 17.0).

Para a comparação dos resultados empregando a MIC-DV e os métodos de referência (MIC e MAD) quanto aos princípios da GAC, foi utilizado o *software AGREE*(PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020). Este *software* fornece resultados de desempenho do método analítico em forma de pontuações obtidas de acordo com os doze princípios da GAC.

Figura 5 - Fluxograma com os procedimentos e condições avaliadas durante o trabalho.



## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

*No presente capítulo, inicialmente serão mostrados os resultados da caracterização das amostras de petróleo (teor de água e °API) utilizadas no desenvolvimento do trabalho. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados acerca dos parâmetros avaliados para o desenvolvimento do método de MIC-DV, subdivido em determinação de Cl e S por ICP OES e determinação de Co, Ni e V por ICP-MS. Serão apresentados e discutidos separadamente os resultados da avaliação dos parâmetros (tipo, concentração e volume da solução absorvedora, massa da amostra, concentração e volume de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e tempo de purga com  $\text{O}_2$ ) para a determinação de Cl, S, Co, Ni e V, bem como a aplicação de ciclos consecutivos de combustão para a determinação de Cl e S. No final de cada tópico, serão também apresentados os resultados da aplicação da MIC-DV nas melhores condições, comparando-os com os resultados obtidos por MIC (Cl e S) e MAD (Co, Ni e V). Adicionalmente, serão apresentados dados referentes à validação do método de MIC-DV e a comparação do desempenho analítico do método segundo os princípios da GAC.*

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O conhecimento do teor de água no petróleo é importante em diversas etapas do processamento. Na presença da água, a viscosidade do petróleo é aumentada, tornando o fluido mais resistente ao transporte pelas tubulações, aumentando os custos de processamento, uma vez que a água é transportada juntamente com o petróleo (SPEIGHT, 2001).

A determinação do teor de água e do °API foi feita conforme as recomendações dos métodos oficiais (ASTM D1298-12B, 2017; ASTM D4377-00, 2000). Na Tabela 4 estão apresentados os valores do teor de H<sub>2</sub>O e °API das amostras de petróleo utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4 - Valores de °API e teor de água dos petróleos utilizados no trabalho (n=3).

<b>Amostras</b>	<b>°API</b>	<b>Teor de água (%)</b>
A	27,7	0,88 ± 0,04
B	26,8	5,55 ± 0,03
C	27,9	0,79 ± 0,01
D	28,2	0,82 ± 0,04
E	27,2	0,48 ± 0,01
F	23,3	8,05 ± 0,13
G	26,3	0,36 ± 0,03
H	26,4	0,93 ± 0,01
I	28,2	0,41 ± 0,01
J	24,0	8,21 ± 0,30

As amostras possuem °API entre 23,3 e 28,2 e teores de água entre 0,36 e 8,21%, conforme mostrado na Tabela 4. É importante destacar, que observando os parâmetros avaliados, é possível perceber que os petróleos selecionados apresentam características bem distintas, principalmente quanto ao teor de água. Este fato pode sustentar a possibilidade de abrangência do uso da MIC-DV para decomposição de petróleos com características diversas.

## 4.2 DECOMPOSIÇÃO DE PETRÓLEO PELOS METODOS DE REFERÊNCIA

### 4.2.1 Decomposição por MIC e MAD

Inicialmente, foram verificados na literatura métodos de decomposição tanto por MIC quanto por MAD aplicados para petróleo. Os métodos de MIC e MAD foram usados para a obtenção dos valores de referência para Cl e S e para Co, Ni e V, respectivamente, minimizando a necessidade de uso de CRMs de matriz similar, os quais são pouco disponíveis.

A concentração dos analitos nos petróleos selecionados para a otimização foram *i*) petróleo A:  $2400 \pm 21 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cl;  $2527 \pm 87 \mu\text{g g}^{-1}$  para S;  $0,065 \pm 0,003 \mu\text{g g}^{-1}$  para Co;  $7,81 \pm 0,51 \mu\text{g g}^{-1}$  para Ni e  $10,5 \pm 0,7 \mu\text{g g}^{-1}$  para V e *ii*) petróleo J:  $< 105 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cl;  $6529 \pm 187 \mu\text{g g}^{-1}$  para S;  $0,647 \pm 0,018 \mu\text{g g}^{-1}$  para Co;  $12,8 \pm 0,7 \mu\text{g g}^{-1}$  para Ni e  $20,1 \pm 1,4 \mu\text{g g}^{-1}$  para V.

### 4.3 ESTUDOS INICIAIS DA MIC-DV

No estudo onde foi desenvolvida a MIC-DV para a decomposição de sangue, foram utilizados cerca de 50 mg de sangue líquido e que posteriormente foram secos (WAECHTER, 2017). Entretanto, de acordo com as características e complexidade da amostra de petróleo, a massa inicial da amostra líquida avaliada após secagem foi reduzida para cerca de 2 a 3 vezes.

Com a finalidade de avaliar o comportamento e as especificidades do sistema de MIC-DV, foram realizados experimentos prévios para verificar o perfil de queima do petróleo. Foi observado que a queima não ocorreu de forma abrupta, com riscos mínimos de danos ao frasco de PP. Cabe destacar que o sistema proposto é aplicado em um instrumento e com materiais não projetados para esta finalidade. Portanto, as precauções quanto à segurança no uso também foram investigadas, principalmente as relacionadas ao risco de explosões e à segurança do operador, bem como eventuais danos aos equipamentos e materiais. Dessa forma, o suporte de quartzo foi projetado de forma que a combustão não atingisse as paredes do frasco de PP (DUARTE et al., 2018, 2020; WAECHTER, 2017).

Inicialmente, para o presente trabalho a ideia principal foi desenvolver um método de preparo de amostra onde pudesse ser usada uma solução absorvedora



única para reter todos os analitos previamente selecionados (S e metais). No entanto, após uma série de avaliações (por exemplo, tipo e concentração da solução absorvedora, sistema pressurizado ou purgado, perfil de queima, uso de dois papéis de filtro), os valores de concordância foram inferiores a 70% para S e abaixo de 50% para os metais. Cabe salientar que nesta fase do trabalho ainda não estava sendo avaliada a determinação de Cl.

É importante salientar que todas as avaliações preliminares foram realizadas com 15 mg do petróleo, o que resultou em decomposições incompletas e com grande quantidade de resíduos sólidos. No entanto, foi verificado que com a diminuição da massa, aparentemente, a combustão melhorava e apresentava poucos resíduos sólidos no digerido. Cabe destacar que apesar de terem sido encerrados os experimentos iniciais, uma eventual redução de massa de amostra provavelmente poderia culminar na melhoria dos valores de concordâncias.

Adicionalmente, em outra avaliação realizada, foi verificado que com o uso de soluções diluídas de  $\text{HNO}_3$  não seria possível fazer a determinação de S e metais simultaneamente. Após observações feitas e alguns insucessos nas avaliações preliminares, foi proposta a divisão dos analitos em dois grupos (grupo 1: Cl e S e grupo 2: metais) para continuidade do trabalho.

#### **4.3.1 Avaliação da viabilidade de aplicação de etapa de refluxo**

Historicamente, a etapa de refluxo na MIC se revelou quase que imprescindível para o método por permitir a lavagem de todo o sistema e eventual lixiviação dos analitos para a solução absorvedora. Todavia, a etapa de refluxo é facilitada no sistema comercial da MIC, uma vez que os frascos de quartzo suportam pressões e temperaturas de até 80 bar e 270 °C, respectivamente. Por outro lado, na MIC-DV os frascos não apresentam resistência a altas pressões e temperaturas. Contudo, foram feitos experimentos para avaliar a viabilidade da aplicação de uma etapa de refluxo no sistema MIC-DV: *i)* irradiação micro-ondas após a combustão de forma contínua por 1 min; *ii)* irradiação micro-ondas em intervalos de 20 s, com pausa de 30 s até completar 60 s de irradiação.

Foi verificado que em ambos os casos, ocorreu ruptura dos frascos de PP devido a geração e expansão de gases no interior do frasco, com poucos indícios de início do refluxo. Ademais, com o aumento da temperatura da solução absorvedora,

os frascos de PP ficam ainda mais frágeis, atingindo seu ponto de amolecimento, o que favoreceu a ruptura dos mesmos. Desta forma, não foi possível a aplicação da etapa de refluxo no procedimento da MIC-DV, porém a etapa de agitação manual após a queima foi realizada de modo que se consiga lavar o suporte e as paredes do frasco de PP de forma eficiente.

#### **4.3.2 Avaliação da forma de descontaminação dos suportes de quartzo na MIC-DV**

Os suportes de quartzo utilizados na MIC-DV foram descontaminados pelo contato com chama  $O_2$ /butano+propano em maçarico, até a remoção de excesso de resíduo orgânico, o que ocorre após cerca de 3 min (por suporte). Posteriormente, os suportes foram submersos em  $HNO_3$  50% aquecido até ebulição em chapa de aquecimento por 30 min. Este método mostrou-se eficiente e com a possibilidade do uso da mesma solução de  $HNO_3$  por mais vários ciclos de descontaminação, porém o uso de maçarico ao longo do tempo acelera o desgaste do suporte de quartzo. Com o aumento da porosidade dos suportes de quartzo, foi verificado aumento nos valores dos brancos, principalmente para Ni. Ademais, o uso de maçarico requer uma habilidade adicional ao operador, dados os inúmeros riscos associados ao seu uso. Neste sentido, foram avaliadas outras formas de descontaminação dos suportes de quartzo.

Inicialmente, foi avaliado o uso de um forno do tipo mufla a 650 °C por 2 min (mais o tempo de rampa de aquecimento), seguido da etapa de aquecimento em solução de  $HNO_3$  50%. Com o uso do forno tipo mufla, o problema de desgaste acelerado do quartzo não foi solucionado de forma efetiva, porém foi observada maior facilidade de manuseio por parte do operador, reduzindo os riscos de acidentes. Contudo, esta forma de descontaminação requer cuidados devido ao risco de contaminação dos suportes pelo contato ou exposição ao revestimento do forno.

Uma alternativa adicional avaliada para a descontaminação dos suportes de quartzo foi por imersão em uma solução de HF 1%. Neste procedimento, os suportes de quartzo foram submersos em frascos de PP de 50 mL contendo cerca de 50 mL de HF 1%. Em seguida, os frascos foram fechados e irradiados no mesmo forno micro-ondas usado na MIC-DV por 40 s na potência máxima. Após, os suportes foram lavados com água ultrapura e submetidos ao aquecimento em solução de  $HNO_3$  50%,

como descrito anteriormente. Este procedimento mostrou-se simples, eficaz na remoção dos resíduos sólidos aderidos e não foi possível verificar qualquer ataque aos suportes. Entretanto, não foram realizados experimentos com exposição por longo tempo com o HF, afim de se avaliar os possíveis problemas de desgaste do material de suporte (quartzo).

Os experimentos propostos para a descontaminação foram avaliados apenas para determinação de Co, Ni e V, pois são os analitos que apresentam maiores problemas de contaminação. Cabe destacar que não foram verificados problemas de contaminação dos suportes na determinação de Cl e S e que a descontaminação para estes analitos foi sempre feita com uma etapa adicional com água ultrapura. Este procedimento é comumente utilizado na MIC para diminuir os valores de branco para os halogênios (PICOLOTO et al., 2019).

Como pode ser observado na Tabela 5, aplicando o tratamento com forno mufla e HF 1%, foram observados menores valores de branco em comparação com o tratamento com maçarico para Co e V, porém para o Ni os brancos se mantiveram constantes.

Tabela 5 - Valores dos brancos para Co, Ni e V após descontaminação pelos métodos avaliados e determinação por ICP-MS. Os valores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) representam a média  $\pm$  desvio padrão, n = 5.

<b>Tratamento</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>V</b>
Maçarico	0,098 $\pm$ 0,011	1,21 $\pm$ 0,12	0,292 $\pm$ 0,013
Forno mufla	0,091 $\pm$ 0,034	1,34 $\pm$ 0,28	0,147 $\pm$ 0,041
HF 1%	0,048 $\pm$ 0,002	1,48 $\pm$ 0,11	0,137 $\pm$ 0,072

Este estudo de alternativas de descontaminação do suporte de quartzo foi realizado após a finalização dos experimentos das otimizações, portanto sua aplicabilidade poderá servir como sugestão para estudos futuros. Dessa forma, a forma de descontaminação adotada neste trabalho foi com maçarico.

## 4.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARAMETROS DA MIC-DV PARA DETERMINAÇÃO DE Cl E S POR ICP OES

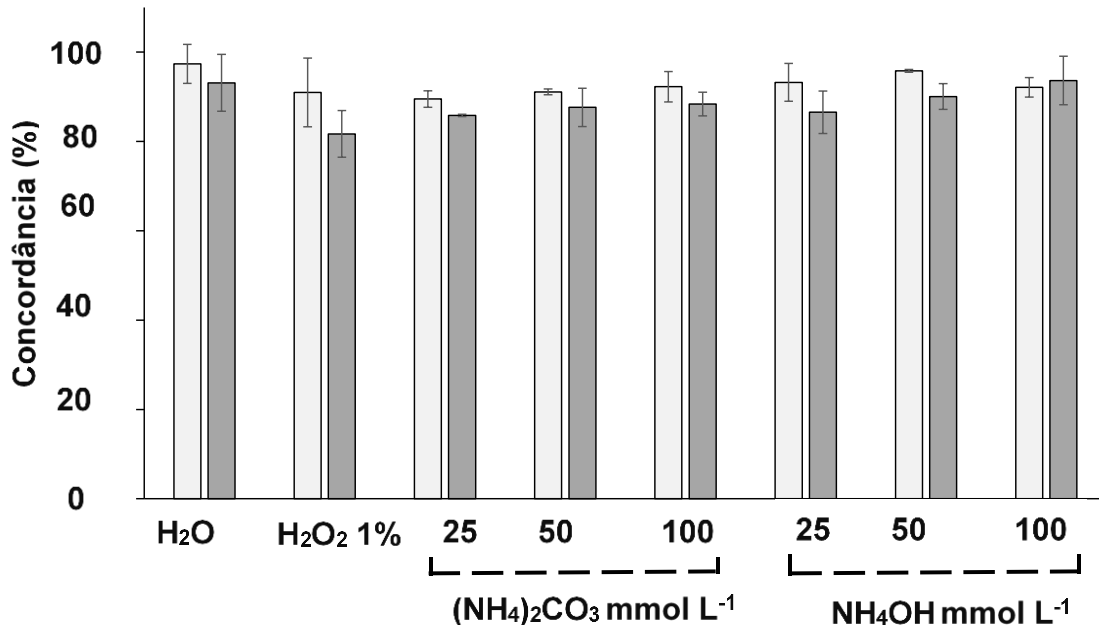
### 4.4.1 Avaliação da solução absorvedora

A escolha da solução absorvedora em métodos de combustão é crucial e de extrema importância, pois a eficiência de absorção da solução depende tanto da natureza do analito, quanto do método de quantificação que será utilizado. Os tipos e concentração das soluções absorvedoras foram selecionados de acordo com a literatura (BARIN et al., 2012; FLORES et al., 2004; MELLO et al., 2009; PEREIRA et al., 2015a; RAPTIS; KNAPP; SCHALK, 1983) para os analitos em estudo. Neste sentido, para a determinação simultânea de Cl e S, foram avaliadas como solução absorvedora  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  1%,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10, 25, 50 e 100  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (25, 50 e 100  $\text{mmol L}^{-1}$ ), como mostrado na Figura 6. Em todos os ensaios, as condições iniciais foram adaptadas do primeiro trabalho publicado sobre MIC-DV (DUARTE et al., 2020): 5 mL de solução absorvedora, 40  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10  $\text{mol L}^{-1}$  como iniciador de combustão, 60 s de purga com  $\text{O}_2$  a 4  $\text{L min}^{-1}$  e 1 ciclo de combustão.

Verificando os resultados iniciais é possível notar que os valores de concordância foram acima de 80% para ambos os elementos, destacando a importância dos resultados obtidos nos estudos preliminares. Pode-se observar na Figura 6 que as concordâncias com os valores de referência (MIC), foram de 97 e 94% para Cl e S, respectivamente, quando água foi utilizada como solução absorvedora. Para as demais soluções absorvedoras foram obtidas concordâncias de 90 a 96% para Cl e de 82 a 94% para S. Como pode ser visto na Figura 6, não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) para os valores de Cl e S com o uso das diferentes soluções absorvedoras, exceto para S usando a solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1%.

Cabe ressaltar que em trabalhos publicados na literatura, para a determinação simultânea de Cl e S, após decomposição por MIC e determinação por ICP OES e IC, é comum o uso de soluções absorvedoras de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25  $\text{mmol L}^{-1}$  (MORAES et al., 2010; PEREIRA et al., 2009a) ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  9  $\text{mmol L}^{-1}$  (MORAES et al., 2010). Porém, neste trabalho foi possível o uso da água como solução absorvedora, constituindo uma vantagem, principalmente nos aspectos relacionados aos princípios da GAC.

Figura 6 - Avaliação do tipo de solução absorvedora para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 10 mg de amostra, 5 mL de solução absorvedora, 40 µL de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 mol L<sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com  $\text{O}_2$  a 4 L min<sup>-1</sup>. As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4



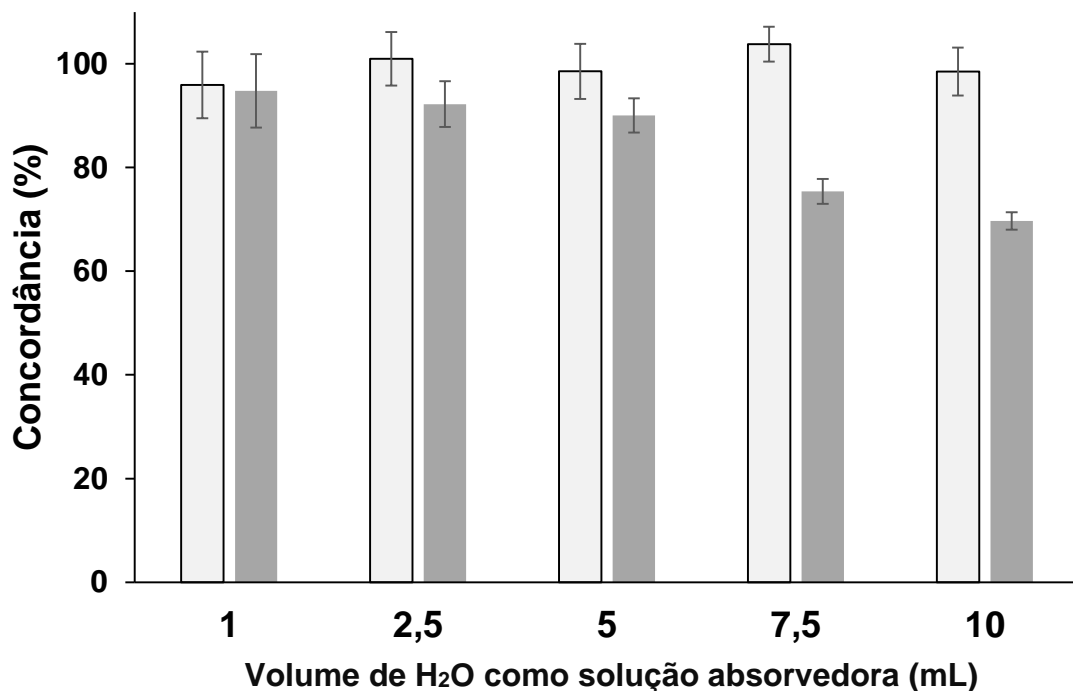
Com base nos resultados da avaliação da solução absorvedora, a água é um meio absorvedor mais simples, apresentou os melhores resultados para ambos os analitos e permite seu uso em diversas técnicas de quantificação. Por essas razões, a água foi selecionada como solução absorvedora para as etapas posteriores.

#### 4.4.2 Avaliação do volume de solução absorvedora

No estudo desenvolvido por SCHMIDT e colaboradores (2017), foi evidenciado que na MIC é necessário um excesso de  $\text{O}_2$  superior a 30% (valor definido como margem de segurança) para que a combustão seja completa. Atualmente, as características do sistema MIC-DV ainda não permitem o uso de uma etapa de refluxo, portanto tornou-se essencial avaliar o volume da solução absorvedora, não apenas por possibilitar a lavagem do suporte de quartzo e das paredes do frasco, mas também em função da disponibilidade de  $\text{O}_2$  no interior do frasco. Devido ao fato de a MIC-DV disponibilizar uma quantidade limitada de  $\text{O}_2$ , o uso de maior volume de solução no frasco, faz com que a quantidade de  $\text{O}_2$  disponível seja menor. Foram avaliados

volumes de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mL de água como solução absorvedora e os resultados estão mostrados na Figura 7.

Figura 7 - Avaliação do volume de água como solução absorvedora para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: H<sub>2</sub>O como solução absorvedora, 10 mg amostra, 40 µL de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10 mol L<sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com O<sub>2</sub> a 4 L min<sup>-1</sup>. As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.



Não foram observadas diferenças significativas entre os valores de Cl utilizando os volumes de 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mL de H<sub>2</sub>O (ANOVA  $p > 0,05$ ). Como pode ser observado na Figura 8, os valores de concordância foram entre 96 e 104% para Cl para todos os volumes de H<sub>2</sub>O. Para S, foi observada concordância de 95, 92 e 90% para os volumes de 1,0, 2,5 e 5,0 mL de H<sub>2</sub>O, respectivamente, enquanto que para os demais volumes avaliados (7,5 e 10 mL) a concordância foi inferior a 75%. Como mencionado anteriormente (*item 2.2.1*), o S está intrinsicamente ligado aos componentes orgânicos do petróleo e sua liberação depende da combustão ser completa (MELLO et al., 2012; SPEIGHT, 2006). É importante salientar também que o aumento do volume para 7,5 e 10 mL de H<sub>2</sub>O reduz a quantidade de O<sub>2</sub> disponível no frasco, ficando em torno de 5 e 10% menor, respectivamente, em relação ao volume de 5 mL.

Cabe destacar que na condição de 1 mL de H<sub>2</sub>O, há maior disponibilidade de O<sub>2</sub> para a combustão no frasco de PP que nas outras condições avaliadas, porém foi necessária uma etapa posterior com adição de 4 mL de água após a combustão e resfriamento, para auxiliar a lavagem do suporte de quartzo, as paredes do frasco e permitir a leitura no instrumento de ICP OES. Como condição de compromisso, foi selecionado o volume de 2,5 mL de H<sub>2</sub>O como solução absorvedora para as etapas subsequentes.

#### **4.4.3 Avaliação da massa da amostra**

Na MIC, devido à grande disponibilidade de O<sub>2</sub>, podem ser queimadas massas de amostra de cerca de 500 mg (ANTES et al., 2010; FLORES et al., 2013; PEREIRA et al., 2010), ou até mais em alguns casos (VIEIRA et al., 2016). A combustão dessas quantidades de amostra também é possível pelas características robustas de segurança oferecidas pelo sistema comercial, com capacidade de suportar altas temperaturas e pressões (280 °C e 80 bar, respectivamente). Porém, pela possibilidade de serem gerados picos de pressão, devem ser tomados cuidados maiores com a segurança. Por outro lado, na MIC-DV são utilizadas condições de pressão de 1 bar (podendo chegar a 2 bar no pico da combustão) e as temperaturas do frasco raramente são superiores a 80 °C no final da combustão (WAECHTER, 2017). Por outro lado, o fato de ser executada sob pressão atmosférica, há uma limitação na quantidade de amostra a ser queimada.

Neste sentido, para avaliar a quantidade ideal de amostra possível de ser queimada nas condições do sistema e garantir melhor eficiência na MIC-DV, foram avaliadas massas de 5, 10, 15 e 20 mg. Cabe destacar que, devido à dificuldade de o papel de filtro acondicionar o petróleo e ainda possuir espaço disponível para a adição do iniciador de combustão, não foram avaliadas massas superiores a 20 mg.

Foi observado que quando foram queimadas massas de 15 e 20 mg, a combustão foi incompleta, com a presença de resíduos de amostra no suporte de quartzo e partículas sólidas na solução, provavelmente causado pelo déficit de O<sub>2</sub>. Contudo, quando foram queimadas quantidades menores de amostra (5 e 10 mg), não foram observados resíduos. Para fins de comparação com os resultados qualitativos experimentais, foi feito o cálculo teórico da massa da amostra a ser queimada no sistema (SCHMIDT et al., 2017), considerando a composição empírica do petróleo C

(83%), H (11%), S (4%), N (1%), O (1%) e metais (< 0,3) (THOMAS, 2001). Para fins de cálculo, foi considerado o volume de O<sub>2</sub> no sistema, a partir da subtração do volume total do frasco (57 mL) pelo volume da solução absorvedora (2,5 mL) e o volume ocupado pelo suporte de quartzo (3,5 mL). Na Tabela 6 estão mostrados os resultados da simulação teórica obtidos a partir do modelo de cálculo, considerando a disponibilidade inicial de O<sub>2</sub> de 2,1 mmol, equivalente a 1 bar.

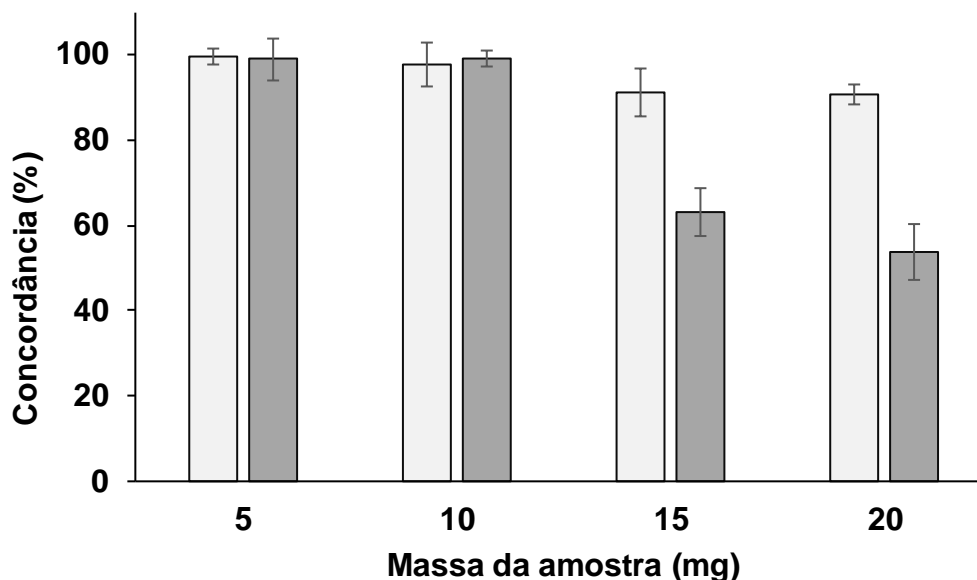
Tabela 6 - Relação entre massa de petróleo e quantidade de O<sub>2</sub> necessária para a combustão completa da matriz.

<b>Massa de amostra (mg)</b>	<b>Quantidade de O<sub>2</sub> necessária (mmol)</b>	<b>Quantidade de O<sub>2</sub> em excesso (mmol)</b>
5,0	1,2	0,9
9,0	1,6	0,5
10,0	1,7	0,4
13,5	2,1	0,0
15,0	2,2	-0,1
20,0	2,8	-0,7

Cabe destacar que nas condições calculadas, poderiam ser queimados até 13,5 mg de petróleo, o que consumiria todo o O<sub>2</sub> presente, porém é necessário um excesso. Dessa forma, como mostrado na Figura 8, usando 10 mg (excesso de O<sub>2</sub> de 21%), os valores de concordância com os valores de referência após MIC foram de 98 e 99% para Cl e S, respectivamente.



Figura 8 - Avaliação da massa de amostra para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 2,5 mL de H<sub>2</sub>O como solução absorvedora, 40 µL de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10 mol L<sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com O<sub>2</sub> a 4 L min<sup>-1</sup>. As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.



Como mostrado na Figura 8, usando 15 e 20 mg, a concordância para Cl foi de 91% (para ambas as massas) e para S foram de 54 e 63%, respectivamente. Por outro lado, na combustão de 5 e 10 mg, as concordâncias foram de 100 e 98% para Cl, respectivamente, e de 99% (para ambas as massas) para S. A partir da avaliação da massa de amostra, foi evidenciado que este é um dos parâmetros mais importantes para o bom desempenho do sistema. Desse modo, foi selecionada a massa de 10 mg de petróleo para as etapas subsequentes. Embora a massa de 10 mg de petróleo utilizada para a queima seja inferior às utilizadas na decomposição por outros métodos, o uso de H<sub>2</sub>O ou ainda de soluções absorvedoras diluídas, aliada à possibilidade de uso do mesmo frasco (por vezes sem necessidade de diluição) durante todo o processo, são consideradas vantagens importantes. Cabe destacar que a relação massa da amostra e o volume final do digerido foi o mesmo para ambos os métodos MIC e MIC-DV (condição otimizada), correspondendo a cerca de 2 mg de amostra por mL de digerido, enfatizando a equivalência entre os métodos. Em trabalhos disponíveis na literatura foi possível decompor massas de até 500 mg petróleo extra-pesado envolvidos em filmes de polipropileno por MIC (PEREIRA et al., 2009a), com boa eficiência de decomposição (RCC inferior a 1%). Entretanto em

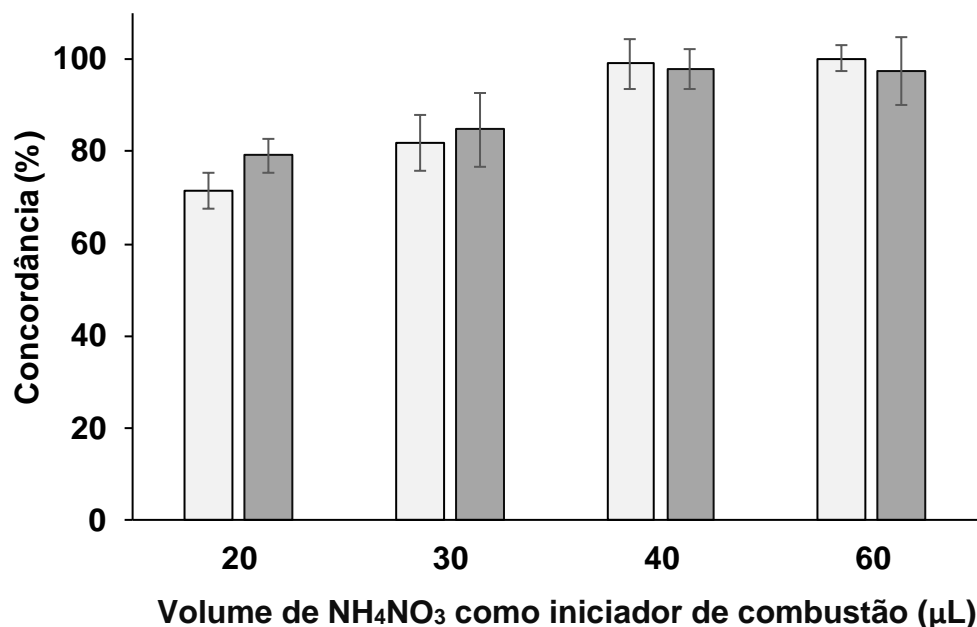
trabalhos disponíveis na literatura, quando se tratam de amostra líquidas e viscosas são relatadas dificuldades para o seu processamento, principalmente no que se refere ao acondicionamento da amostra (DALLA NORA et al., 2017; PEREIRA et al., 2009a). Existem relatos do uso de massas pequenas de petróleo, porém com a técnica de amostragem direta combinada a HR-CS GF MAS, onde foi feita a determinação de Cl em petróleo usando massas inferiores a 1,5 mg de amostra (ENDERS et al., 2016).

#### **4.4.4 Avaliação da concentração e volume do iniciador de combustão**

Apesar de terem sido realizados estudos (PEREIRA et al., 2015a, 2016) sobre o iniciador de combustão mais adequado, concentração e seus volumes, neste trabalho foi feita uma avaliação para a MIC-DV usando  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nas concentrações de 6 e 10 mol  $\text{L}^{-1}$ . Deve-se considerar que o requisito básico para a ignição é uma eficiente transferência de energia para que os reagentes, combustível (amostra orgânica) e oxidante (ar ou oxigênio) iniciem a reação, que prossegue suavemente até sua conclusão da transferência (BARIN et al., 2014). O processo de aquecimento deve ser rápido o suficiente para iniciar uma reação em cadeia responsável pela ignição, que em parte depende da concentração do iniciador (PEREIRA et al., 2015a). Foi observado que com a concentração de 10 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , a ignição foi mais rápida, reprodutível e conseqüentemente forneceu energia suficiente para o sistema. Nessas condições, foram obtidas concordâncias com os valores de referência de 101 e 99% para Cl e S, respectivamente.

Após a seleção da concentração de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , foi avaliado o volume do iniciador de combustão. Para estes experimentos, foram avaliados volumes de 10, 20, 30, 40 e 60  $\mu\text{L}$  e os resultados estão mostrados na Figura 9. Cabe destacar que o volume de 10  $\mu\text{L}$  foi descartado, pois não ocorreu a combustão em 3 dos 4 frascos contendo amostra, evidenciando que com essa quantidade de iniciador não é atingido o mínimo da condição energética necessária para que a ignição ocorra. Com os resultados para 20 e 30  $\mu\text{L}$ , pode se observar que apesar de ter ocorrido a combustão em todos os frascos, a energia transferida para a combustão não foi suficiente e que foram obtidas concordâncias inferiores a 85% para ambos os analitos. Além disso, os digeridos apresentaram quantidades significativas de partículas sólidas, fato este que é agravado pela ausência da etapa de refluxo.

Figura 9 - Avaliação de volume de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para Cl ( $\square$ ) e S ( $\blacksquare$ ) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 2,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  como solução absorvedora, 10 mg de amostra e 60 s de purga com  $\text{O}_2$  a  $4 \text{ L min}^{-1}$ . As barras de erro representam a média e o desvio padrão,  $n = 4$ .



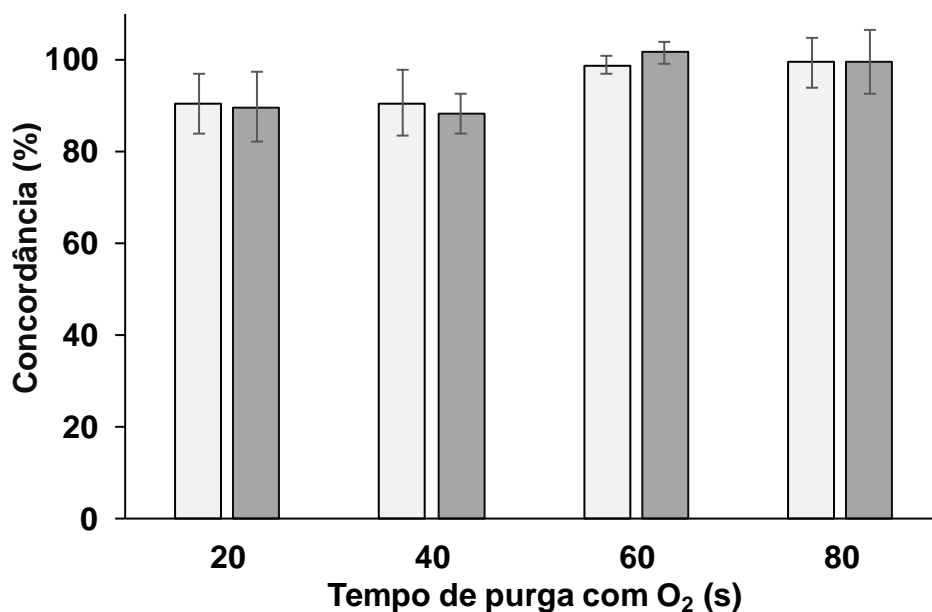
Por outro lado, os resultados com o uso de 40 e 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mostraram concordância de 99 e 100% para Cl e de 98 e 97% para S, respectivamente. Assim, 40  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  foram selecionados como volume e concentração do iniciador de combustão, respectivamente.

#### 4.4.5 Avaliação do tempo de purga com $\text{O}_2$

Para que a combustão ocorra, uma das condições indispensáveis é a presença de  $\text{O}_2$  suficiente no sistema. Como foi reportado em estudos anteriores (PEREIRA et al., 2015b, 2016), mesmo na presença de ar ou de uma atmosfera inerte (Ar) a ação oxidante do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sobre o papel de filtro é observada, porém não o suficiente para iniciar a combustão (PEREIRA et al., 2015a). Este fato reforça a necessidade da presença do  $\text{O}_2$  como componente essencial na combustão. Neste sentido, foi avaliado o tempo de purga com  $\text{O}_2$  (20, 40, 60 e 80 s), com auxílio de um regulador de vazão. Com base nos trabalhos anteriores (DUARTE et al., 2020; WAECHTER,

2017) foi usada uma vazão de  $4 \text{ L min}^{-1}$  e os resultados estão mostrados na Figura 10.

Figura 10 - Avaliação do tempo de purga com  $\text{O}_2$  para Cl ( $\square$ ) e S ( $\blacksquare$ ) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 2,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  como solução absorvedora  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 mg de amostra,  $40 \mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $10 \text{ mol L}^{-1}$  como iniciador de combustão e purga com  $\text{O}_2$  a  $4 \text{ L min}^{-1}$ . As barras de erro representam a média e o desvio padrão,  $n = 4$ .



Os resultados após a purga em 20 e 40 s foram concordantes para Cl e S com valores entre 88 e 91%, enquanto que para os tempos de 60 e 80 s as concordâncias foram de 99 e 100% para Cl e de 102 e 100% para S, respectivamente. O tempo de 60 s foi considerado como tempo mínimo de purga, uma vez que não houve diferença significativa (ANOVA,  $p > 0,05$ ) para os tempos de 60 e 80 s. Estes resultados são concordantes com os estudos previamente realizados, disponíveis na literatura, onde foi utilizada purga de 60 s com  $\text{O}_2$  (DUARTE et al., 2020; WAECHTER, 2017).

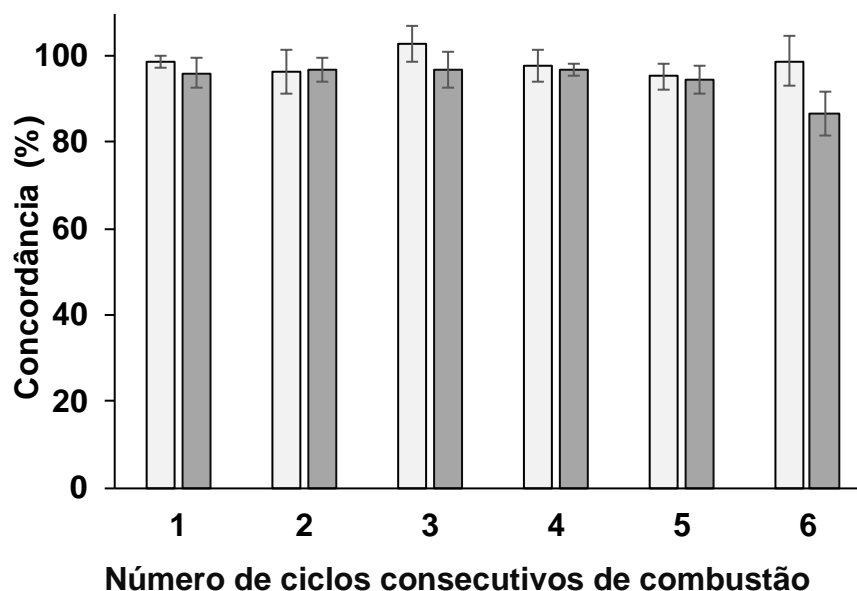
#### 4.4.6 Avaliação de ciclos consecutivos de combustão

Uma das limitações da MIC-DV é possibilidade de queimar pequenas quantidades de amostra, principalmente devido à complexidade da matriz, comprometendo o LOQ do método. Considerando a possibilidade de queima de

quantidades maiores de petróleo e, conseqüentemente, a obtenção de melhores LOQs, foi avaliada a possibilidade de realização de ciclos consecutivos de combustão no mesmo frasco e mantendo a mesma solução absorvedora (PICOLATO et al., 2019). Foram feitos estudos de avaliação desta abordagem utilizando 10 mg de petróleo em cada ciclo com as condições previamente otimizadas. Após a finalização do programa de irradiação, cada frasco foi agitado manualmente para a lavagem das paredes do frasco e do suporte de quartzo. Em seguida, o mesmo suporte de quartzo foi inserido no mesmo frasco contendo o digerido, porém com outro papel de filtro com mais 10 mg de amostra e iniciador de combustão. Este procedimento foi repetido até completar 6 ciclos consecutivos (Figura 11), correspondendo a decomposição de até cerca de 60 mg de petróleo.

Avaliando os resultados mostrados na Figura 11, pode-se observar que até 6 ciclos consecutivos de combustão foram adequados para a determinação de Cl, com valores de concordância entre 95 e 103% (ANOVA,  $p < 0,05$ ). Para S, os valores de concordância variaram entre 95 e 97% para até 5 ciclos consecutivos de combustão (ANOVA,  $p < 0,05$ ). A partir do 6º ciclo, a concordância foi reduzida para 87%. Dessa forma, considerando uma determinação simultânea de ambos os analitos, puderam ser aplicados até 5 ciclos consecutivos de combustão, correspondendo a cerca de 50 mg de petróleo. É importante destacar que os valores dos brancos não aumentaram de forma significativa com o aumento do número de ciclos. Outro aspecto relevante foi a redução dos LOQs em 5 e 20 vezes para Cl e S, respectivamente, quando comparados com apenas 1 ciclo de combustão. Cabe salientar que o pH da solução resultante após 5 ciclos de combustão não variou, permanecendo em torno de pH = 6.

Figura 11 - Avaliação dos ciclos consecutivos de combustão para Cl (□) e S (■) na MIC-DV e determinação por ICP OES. Condições: 2,5 mL de H<sub>2</sub>O como solução absorvedora H<sub>2</sub>O, 10 mg de amostra, 40 µL de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10 mol L<sup>-1</sup> como iniciador de combustão e 60 s de purga com O<sub>2</sub> a 4 L min<sup>-1</sup>. As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.



Cabe destacar que quanto mais ciclos de combustão forem realizados, pode haver uma diminuição significativa do volume da solução absorvedora em até 20%. Em vista disso, deve-se tomar cuidado de deixar a solução escorrer do suporte de quartzo entre os ciclos por cerca de 5 min após a agitação manual reduzindo a perda para menos de 5%. Também foi observada a formação de pequenas partículas de fuligem nas paredes internas dos frascos após o 4º ciclo de combustão, porém isso não representou um problema relacionado a interferências e/ou entupimento do sistema introdução da amostra nas determinações por ICP OES. Embora o método proposto apresente LOQs adequados e que atendem as demandas da indústria para a determinação de Cl e S em petróleo aplicando apenas um ciclo de combustão, é importante mencionar que continua sendo um desafio analítico determinar concentrações cada vez mais baixas, principalmente para Cl em petróleos dessalgados.

#### 4.4.7 Determinação de carbono em solução

Nas condições otimizadas da MIC-DV foi feita a determinação do teor de carbono nos digeridos após 1 ciclos, onde foi obtido o valor de  $167 \pm 9 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta concentração de carbono evidencia que a decomposição foi eficiente e que as interferências devido ao C na etapa de quantificação por ICP OES (GRINDLAY et al., 2008; WHEAL; PALMER, 2010) e ICP-MS (VANHOE; DAMS; VERSIECK, 1994) podem ser negligenciadas. Por exemplo, para determinação de Cl por ICP OES, são esperados efeitos pronunciados pela presença de C apenas em concentração acima de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  (WHEAL; PALMER, 2010). Com os valores de carbono em solução encontrados neste estudo existem boa margem para se trabalhar com segurança sem possíveis interferências causadas pelo C.

#### 4.4.8 Validação do método de MIC-DV para determinação de Cl e S em petróleo

A abordagem de validação aplicada neste estudo está em conformidade com os requisitos do protocolo da Eurachem (MAGNUSSON; ORNEMARK, 2014). Alguns parâmetros como seletividade, faixa de trabalho, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão foram sistematicamente avaliados.

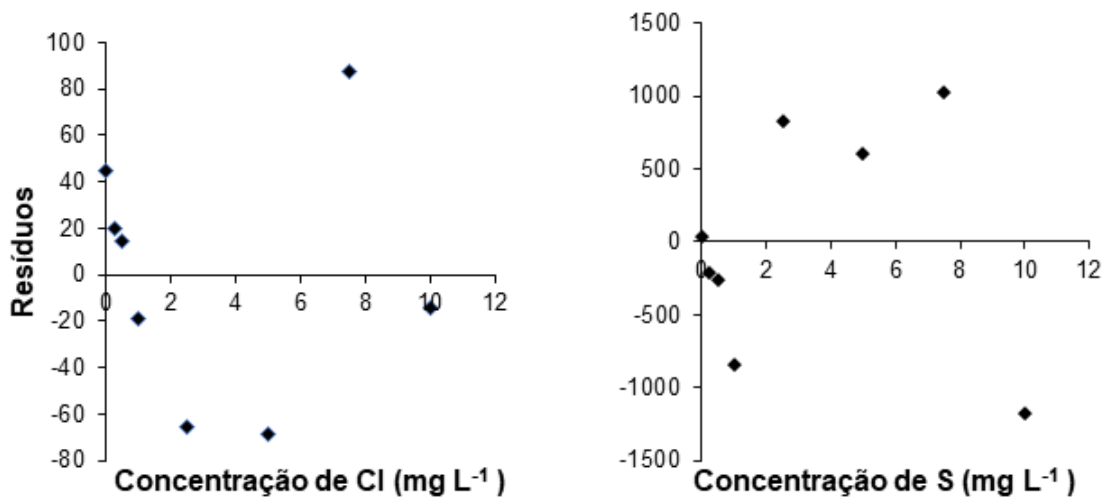
##### 4.4.7.1 Linearidade e faixa de trabalho

A técnica de ICP OES está bem consolidada por sua capacidade de determinação multielementar e por atingir LOQs relativamente baixos. Neste estudo, o menor ponto da curva de calibração para cada analito foi um valor de concentração correspondente ao LOQ do método analítico, enquanto que o ponto mais alto corresponde à concentração em que a linearidade permaneceu adequada, fixando como mínimo aceitável valores de  $r^2 \geq 0,99$  (previamente avaliada em outros trabalhos do grupo de pesquisa). Cabe destacar, que todas as medições foram feitas com  $n = 5$  e foi usada solução de referência multielementar a cada 10 medições para o controle da resposta do equipamento ao longo das determinações.

Foram também realizados o controle e ajuste da curva de calibração, bem como a análise dos gráficos de resíduos produzidos pela regressão (Figura 12). A avaliação do gráfico de resíduos não apresentou tendência e os valores foram distribuídos

aleatoriamente em torno de zero (homoscedasticidade). Os valores do coeficiente de determinação foram de 0,9989 para Cl e 0,9998 para S, com faixa linear de 0,5 a 10 mg L<sup>-1</sup> para Cl e de 0,25 a 10 mg L<sup>-1</sup> para S.

Figura 12 - Gráficos de resíduos obtidos da regressão das curvas de calibração para a determinação de Cl e S por ICP OES.



#### 4.4.7.2 Limites de detecção e limites de quantificação

Neste estudo, foram tomadas precauções para minimizar a contaminação (principalmente para Cl), que pode ocorrer através de diferentes fontes, desde o ambiente laboratorial, erros nos procedimentos de pesagem, medições de volumes e até de materiais e reagentes utilizados. Os valores de LOD e LOQ foram estimados experimentalmente em condições de repetibilidade, de acordo com as recomendações do protocolo usado (MAGNUSSON; ORNEMARK, 2014). Os valores de LOD e LOQ foram calculados com base no desvio padrão de 10 medições dos brancos do procedimento somados a média dos brancos, considerando 50 mg como massa da amostra e 2,5 mL como volume final. Os valores de LOD e LOQ para a determinação de Cl e S após a MIC-DV estão mostrados na Tabela 7. Cabe destacar que para as determinações de Cl por IC, os valores de LOD e LOQ foram de 21 e 62  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.



Tabela 7 - Valores de LOD e LOQ para Cl de S por determinação por ICP OES, após decomposição por MIC-DV. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Parâmetro	Cl		S	
	1 ciclo	5 ciclos	1 ciclo	5 ciclos
LOD	162	36	44	2
LOQ	362	73	75	5

Quando vários ciclos consecutivos de combustão foram utilizados na MIC-DV, foram obtidos valores de LOD e LOQ menores quando comparados aos obtidos com apenas um ciclo de combustão. A redução dos valores de LOD e LOQ para 5 ciclos foi de cerca de 5 e 20 vezes para Cl e S, respectivamente. Os LODs e LOQs encontrados neste trabalho (considerando 5 ciclos de combustão) e determinação por ICP OES foram cerca de 7 vezes maiores para Cl e similares para S, quando comparados com trabalhos da literatura em que foi utilizada a MIC (MORAES et al., 2007; PEREIRA et al., 2009a). Neste caso, empregando MIC e ICP OES, foram obtidos LODs de 22 e 1  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cl e S, respectivamente, e LOQs de 105  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cl e 4  $\mu\text{g g}^{-1}$  para S.

#### 4.4.7.3 Precisão

A precisão foi estimada a partir do cálculo do desvio padrão relativo (RSD) após a medição em triplicada do petróleo A e em 3 níveis de concentração (obtidos após diluição digerido), com medições realizadas no mesmo dia. As análises foram realizadas sob mesmas condições e pelo mesmo analista. A precisão expressa por RSD variou entre 3,7 e 8,7% para Cl e entre 0,2 e 5,1% para S, indicando precisão muito boa considerando uma análise multielementar.

#### 4.4.7.4 Exatidão

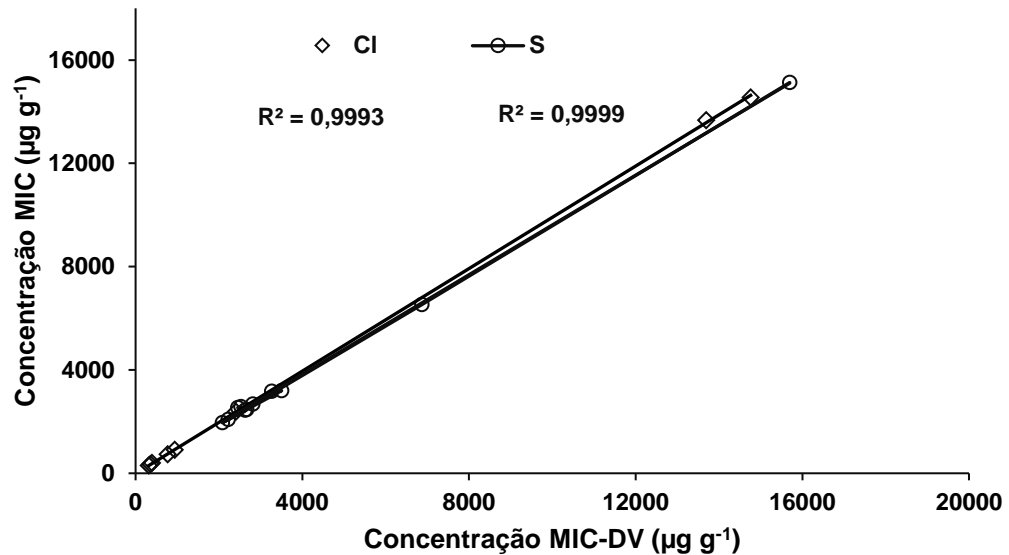
A exatidão do método foi avaliada usando o CRM NIST 2721. Após a decomposição do CRM por MIC-DV, não foi observada diferença significativa (teste *t*, nível de confiança de 95%) entre o valor certificado e o valor encontrado, correspondendo a concordância de 96% para S. Cabe destacar que o CRM não possui valor certificado ou informado para Cl. Também foi feito ensaio de recuperação com adição dos analitos em três níveis de concentração 1500, 3000 e 4500  $\mu\text{g g}^{-1}$  de cada

elemento na amostra A as quais foram submetidas à MIC-DV. Os analitos foram adicionados diretamente sobre o papel filtro, seguido da adição da amostra. Foram obtidos valores de recuperação que variaram de 99 a 101% para Cl e de 95 a 97% para S. Também foi feita a determinação de S no petróleo A pelo analisador elementar e a concordância foi de 98%.

Os resultados para a comparação dos métodos MIC-DV e MIC para a amostra A apresentaram concordância de 99 e 101% para Cl e S, respectivamente. Os resultados para Cl por IC apresentou boa concordância, entre 96 e 106% (Tabela 8). Os resultados para a determinação de Cl e S por ICP OES no CRM e nas demais amostras após MIC a MIC-DV estão mostrados na Tabela 8. Portanto, considerando todas as formas de avaliação da exatidão, é possível considerar a MIC-DV como um método exato para a determinação de Cl e S por ICP OES e Cl por IC.

Ademais, como pode ser observado na Figura 13, as correlações entre a concentração de Cl e S obtidos após a decomposição pelo método de referência (MIC) e o método proposto (MIC-DV) são adequadas. Observando os coeficientes de determinação para Cl ( $r^2 = 0,9993$ ) e S ( $r^2 = 0,9999$ ), são muito próximos de 1 o que evidenciam um bom ajuste, significando desse modo, que os resultados obtidos pela MIC-DV são concordantes com os obtidos pelo método de referência, correspondendo a uma boa exatidão.

Figura 13 - Gráfico de correlação da concentração de Cl e S determinados por ICP OES após a decomposição por MIC e MIC-DV.



#### 4.4.7.6 Robustez

A robustez foi avaliada como forma de verificar a variação de desempenho do método de MIC-DV, levando em consideração a modificação dos seguintes parâmetros: solução absorvedora ( $\text{NH}_4\text{OH}$  50  $\text{mmol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  1%) e massa da amostra (5 mg). Com o uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  50  $\text{mmol L}^{-1}$ , a concordância entre os valores nas condições otimizadas foi de 100% para Cl e 94% para S, enquanto que para  $\text{H}_2\text{O}_2$  1% as concordâncias foram de 101% para Cl e 100% para S. Os resultados evidenciaram que ambas as soluções absorvedoras podem ser utilizadas na MIC-DV, além da  $\text{H}_2\text{O}$ .

Com esperado, o uso de massa 5 mg favorece a combustão e foram encontradas concordâncias entre 94 e 101% para Cl e S. Os valores de RSD na avaliação da robustez, estiveram na mesma faixa que os obtidos nas condições otimizadas, com variação entre 2 e 8%.

#### 4.4.9 Aplicação da MIC-DV para determinação de Cl e S

Após a avaliação dos parâmetros que influenciam na MIC-DV, foram selecionadas 10 amostras de petróleo com diferentes teores de água e °API para a determinação de Cl e S por ICP OES e IC. As amostras também foram decompostas por MIC e quantificadas por ICP OES e IC (Tabela 8). Os resultados encontrados após a MIC-DV foram concordantes com os obtidos por MIC, variando entre 95 e 103% para Cl e entre 91 e 104% para S.

Comparando com os resultados mostrados na Tabela 8, pode ser observado que existe uma tendência crescente da concentração de Cl com o aumento do teor de H<sub>2</sub>O, corroborando com as informações que evidenciam que a ocorrência de Cl está associada a presença de água do mar coextraída com o petróleo durante a produção. Para Cl, as amostras G, H e I apresentaram concentrações abaixo do LOQ após MIC-DV/ICP OES (1 ciclo), necessitando a quantificação por IC, evidenciando que a MIC-DV também é compatível com IC. As concentrações de Cl nas amostras variaram de 194 µg g<sup>-1</sup> (amostra I) a 14547 µg g<sup>-1</sup> (amostra F). A concentração de S nas amostras determinadas após MIC-DV variou de 1961 µg g<sup>-1</sup> (amostra G) a 6529 µg g<sup>-1</sup> (amostra J).

Tabela 8 - Concentração de Cl e S em amostras de petróleo e CRM determinados por ICP OES e IC, após decomposição por MIC e MIC-DV. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (média  $\pm$  desvio padrão, n = 4).

Amostra	Cl		S	
	MIC	MIC-DV	MIC	MIC-DV
A	2400 $\pm$ 27 <sup>a</sup>	2376 $\pm$ 48 <sup>a</sup>	2527 $\pm$ 73	2571 $\pm$ 63
B	13688 $\pm$ 529 <sup>a</sup>	13662 $\pm$ 778 <sup>a</sup>	2453 $\pm$ 33	2543 $\pm$ 183
C	933 $\pm$ 26 <sup>a</sup>	896 $\pm$ 36 <sup>a</sup>	2626 $\pm$ 37	2443 $\pm$ 100
D	769 $\pm$ 48 <sup>a</sup>	728 $\pm$ 50 <sup>a</sup>	2813 $\pm$ 48	2673 $\pm$ 201
E	392 $\pm$ 24 <sup>a</sup>	389 $\pm$ 9 <sup>a</sup>	3264 $\pm$ 172	3166 $\pm$ 166
F	14760 $\pm$ 932 <sup>a</sup>	14547 $\pm$ 513 <sup>a</sup>	3500 $\pm$ 167	3196 $\pm$ 105
G	316 $\pm$ 10 <sup>b</sup>	298 $\pm$ 8 <sup>b</sup>	2077 $\pm$ 16	1961 $\pm$ 11
H	348 $\pm$ 26 <sup>b</sup>	344 $\pm$ 28 <sup>b</sup>	2666 $\pm$ 72	2464 $\pm$ 134
I	194 $\pm$ 11 <sup>b</sup>	200 $\pm$ 15 <sup>b</sup>	2220 $\pm$ 40	2080 $\pm$ 38
J	< 105 <sup>a</sup>	< 73 <sup>a</sup>	6865 $\pm$ 117	6529 $\pm$ 187
NIST 2721	< 105 <sup>a</sup>	< 73 <sup>a</sup>	15694 $\pm$ 836	15130 $\pm$ 1248

Valor certificado para S no CRM: 15832  $\pm$  44  $\mu\text{g g}^{-1}$

<sup>a</sup> Determinação por ICP OES (LOQ = 73  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para 5 ciclos)

<sup>b</sup> Determinação por IC (LOQ = 62  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para 1 ciclo)

#### 4.5 OTIMIZAÇÃO DA MIC-DV PARA DETERMINAÇÃO DE Co, Ni E V POR ICP-MS

Como descrito anteriormente, a ideia inicial deste trabalho foi desenvolver um método empregando a MIC-DV que permitisse tanto a determinação de halogênios e não metais, quanto de metais. Entretanto, após as avaliações preliminares decidiu-se fazer em separado. Para os metais, o instrumento de ICP-MS foi calibrado com uma solução multielementar contendo 33 elementos (SCP33 MS), porém somente 3 destes elementos (Co, Ni e V) foram detectados e monitorados durante a otimização do método. Cabe destacar que para estes experimentos as amostras foram digeridas por MIC-DV, previamente a determinação por ICP-MS.

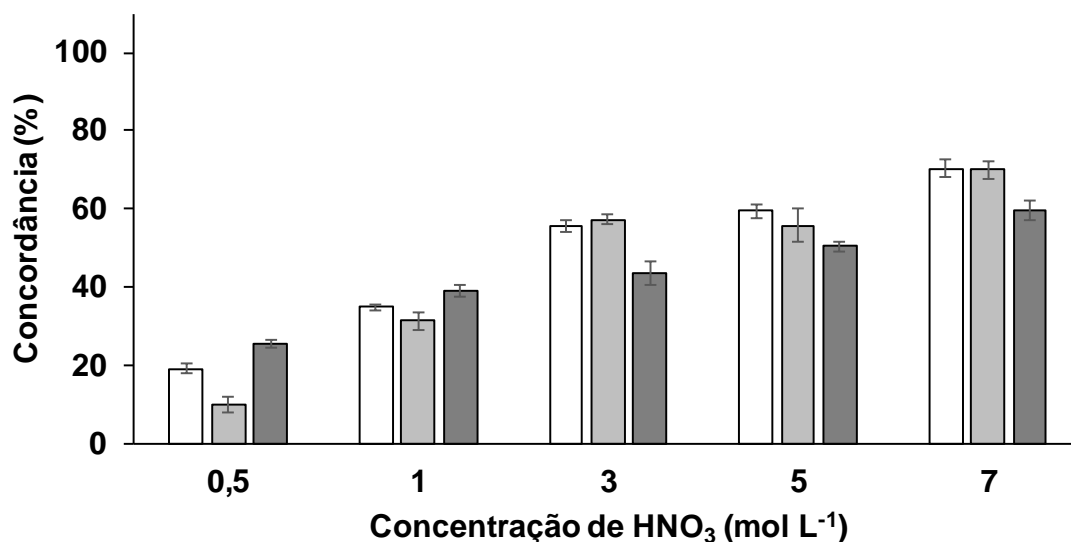
As condições experimentais da MIC-DV para determinação de metais foram adaptadas das condições otimizadas para Cl e S. A única exceção foi a não realização da avaliação dos ciclos consecutivos de combustão. Além disso, o método de preparo de amostras utilizado para obtenção dos valores referência foi a MAD e determinação por ICP-MS.

#### 4.5.1 Avaliação da concentração de HNO<sub>3</sub> como solução absorvedora para a determinação de Co, Ni e V

É sabido que a solução absorvedora desempenha um papel fundamental para a recuperação quantitativa dos analitos e a escolha desta é dependente do elemento a ser determinado, bem como da técnica de quantificação a ser utilizada. Assim, para a MIC-DV, foram investigadas diferentes concentrações de HNO<sub>3</sub> (0,5; 1; 3; 5 e 7 mol L<sup>-1</sup>) como solução absorvedora para posterior determinação de metais por ICP-MS. Cabe salientar que para adequar as concentrações do HNO<sub>3</sub> nos digeridos para a quantificação por ICP-MS, foram feitas diluições de 5 e/ou 10 vezes. Os resultados para Co, Ni e V na avaliação da concentração da solução absorvedora estão mostrados na Figura 14, os quais estão expressos em porcentagem de concordância com os resultados após a decomposição por MAD e determinação dos analitos por ICP-MS.

Como esperado, as concordâncias para Co, Ni e V aumentaram com o aumento da concentração de HNO<sub>3</sub>, fato que pode ser atribuído às condições oxidantes do meio absorvedor (BIZZI et al., 2014, 2017; FLORES, 2014). As concordâncias usando HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> estiveram abaixo de 30% para todos analitos avaliados. Pode-se observar que quando foi utilizado HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> como solução absorvedora, a concordância com os valores de referência variou entre 31 a 40% para Co, Ni e V. Embora, em outro trabalho da literatura (DUARTE et al., 2020) tenha sido possível utilizar a MIC-DV para a decomposição de amostras biológicas e posterior determinação de metais (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sr e Zn) utilizando HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, fica evidenciado que a eficiência de decomposição pode estar relacionada a diversos fatores, dentre eles o tipo de matriz e os analitos a serem determinados.

Figura 14 – Avaliação do tipo de solução absorvedora para Co (□), Ni (▨) e V (■) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições: 10 mg de amostra, 5 mL de solução absorvedora, 40  $\mu$ L de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  como iniciador de combustão e 60 s de purga com  $\text{O}_2$  a 4 L  $\text{min}^{-1}$ . As barras de erro representam a média e o desvio padrão, n = 4.

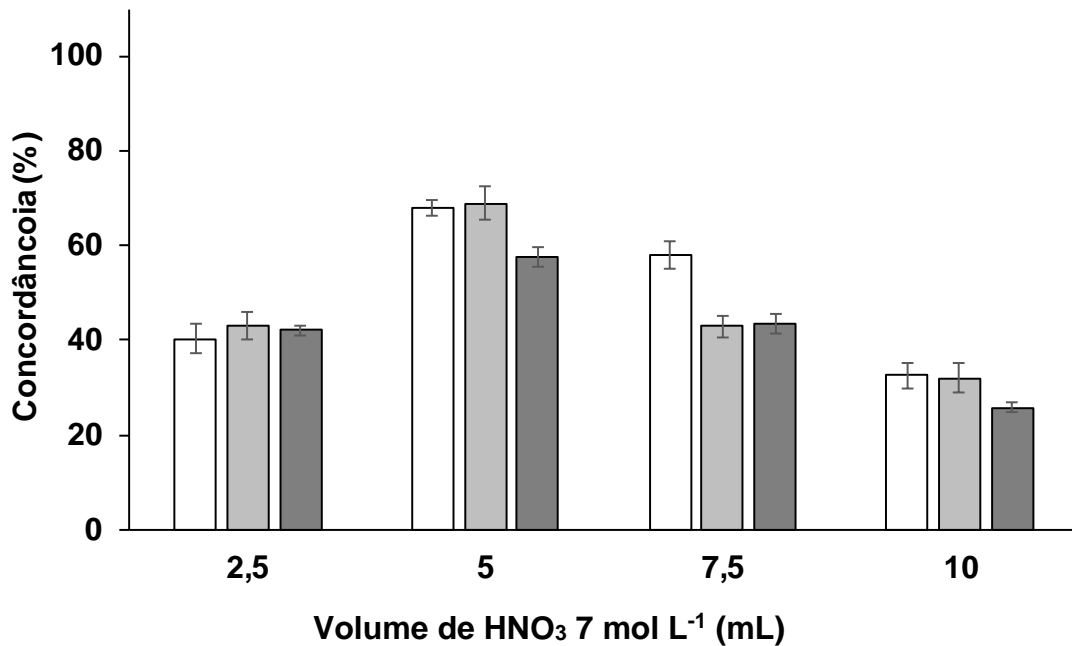


Durante a avaliação do  $\text{HNO}_3$  nas concentrações de 3, 5 e 7 mol  $\text{L}^{-1}$ , foi possível verificar que as concordâncias foram superiores a 50% para todos analitos. Considerando os resultados para Co, Ni e V, a solução de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  apresentou os maiores valores de concordância, correspondendo a 70% para Co e Ni e 60% para V. Neste sentido, a solução de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  foi selecionada como solução absorvedora para as etapas subsequentes.

#### 4.5.2 Avaliação do volume de solução absorvedora

Neste estudo, para a otimização das condições para determinação de metais foi também avaliado o volume da solução absorvedora. De modo a combinar a quantidade de  $\text{O}_2$  disponível para combustão no interior do frasco de PP e a eficiência da solução absorvedora para a lavagem do suporte de quartzo e paredes internas do sistema (uma vez que não se aplica a etapa o refluxo), foi feita a avaliação do volume da solução absorvedora. Para estes experimentos, foram avaliados os volumes de 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mL de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os resultados estão representados na Figura 15.

Figura 15 - Avaliação do volume de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  para Co ( $\square$ ), Ni ( $\square$ ) e V ( $\blacksquare$ ) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições:  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  como solução absorvedora, 10 mg de amostra, 40  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  como iniciador de combustão e 60 s de purga com  $\text{O}_2$  a 4  $\text{L min}^{-1}$ . As barras de erro representam a média e o desvio padrão,  $n = 4$ .



Como mostrado na Figura 15, pode se observar que os resultados não apresentaram valores de concordância adequados, variando entre 32 e 68%, 32 e 70% e 26 e 58% para Co, Ni e V, respectivamente. Cabe ressaltar que os metais tendem a aderir às cavidades porosas do suporte de quartzo que são formadas ao longo do uso. Embora com o volume da solução absorvedora de 2,5 mL exista maior quantidade de  $\text{O}_2$  disponível (entre 6 e 18%) em relação aos outros volumes avaliados no interior do frasco de PP para combustão do que quando são utilizados volumes maiores, não foram obtidas concordâncias próximas de 100%. Esta diminuição da concentração dos analitos em relação ao volume de solução absorvedora que vinha sendo empregado (5 mL) pode ser causada pela dificuldade na lavagem eficiente do sistema devido ao menor volume da solução absorvedora para reter os metais. É possível observar que houve também uma diminuição na concentração dos analitos com o uso de volumes de solução absorvedora de 7,5 e 10 mL quando comparados com 5 mL. Neste caso, a diminuição na concentração dos analitos possivelmente pode ser devido à redução na quantidade de  $\text{O}_2$  no sistema, que influencia na eficiência da

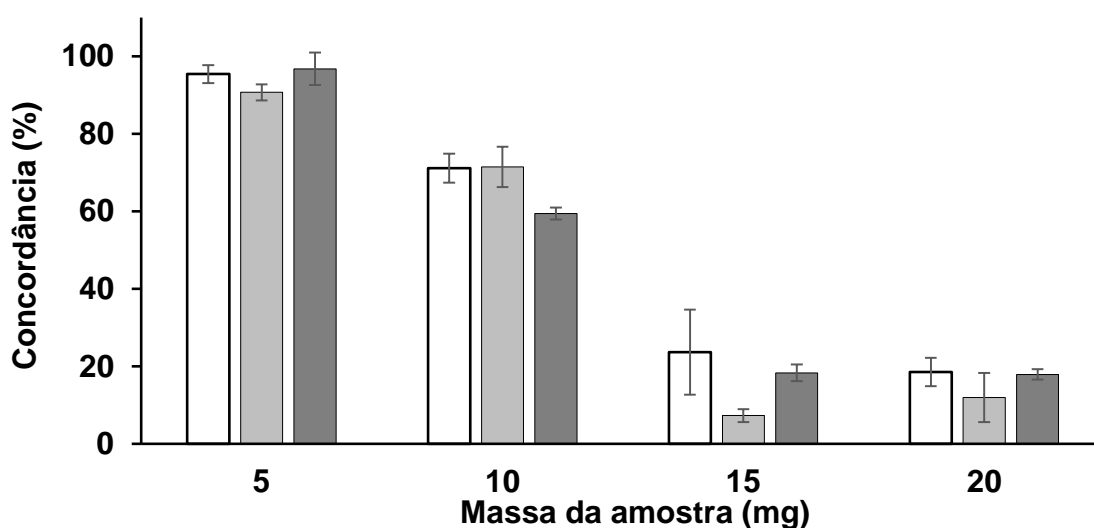


combustão, evidenciado pelo cálculo teórico (SCHMIDT et al., 2017). Dessa forma, o volume de 5 mL foi fixado para os experimentos subsequentes.

#### 4.5.3 Avaliação da massa da amostra

Com o objetivo de avaliar a quantidade da amostra decomposta e os valores de concentração dos analitos na solução após MIC-DV, foi investigada a massa de amostra ótima a ser introduzida no sistema. A quantidade de amostra usada para combustão pode influenciar de forma significativa na obtenção de resultados satisfatórios (CRUZ et al., 2015; FLORES, 2014; SCHMIDT et al., 2017). Nos métodos de combustão, a massa da amostra tem sido um dos parâmetros determinantes e importantes a serem avaliados (SCHMIDT et al., 2017). Considerando as limitações do sistema, bem como algumas peculiaridades, tomou-se como base as condições iniciais do estudo para a determinação de Cl e S. Assim, foram avaliadas massas de 5, 10, 15 e 20 mg e os resultados estão mostrados na Figura 16.

Figura 16 - Avaliação da massa de amostra para Co (□), Ni (▨) e V (■) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições: 5 mL de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  como solução absorvedora, 40  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  como iniciador de combustão e 60 s de purga com  $\text{O}_2$  a 4 L  $\text{min}^{-1}$ . As barras de erro representam a média e o desvio padrão,  $n = 4$ .



Ao serem utilizadas massas de 15 e 20 mg, também foi verificado o mesmo comportamento observado para Cl e S, com partículas em suspensão no digerido. É

importante destacar que as soluções contendo partículas suspensas foram centrifugadas antes da determinação por ICP-MS.

Considerando que o volume da solução absorvedora foi alterado para 5 mL, há redução da disponibilidade de O<sub>2</sub> no frasco, o que pelos cálculos teóricos é equivalente a massa máxima de 12,5 mg de petróleo. A partir dos resultados mostrados na Figura 16, foi observado que ocorreram diferenças muito significativas com o aumento da massa de amostra para 15 e 20 mg, onde foram obtidas concordâncias abaixo de 25% para todos os analitos. Pode-se observar que a quantidade de amostra utilizada exerceu maior influência na recuperação dos analitos. Em um trabalho descrito na literatura (DUARTE et al., 2020) para determinação de metais em amostras biológicas, a concordância dos resultados apresentou uma tendência de aumento, com a diminuição da massa da amostra (de 30 para 20 mg), de forma similar ao verificado neste estudo (de 10 para 5 mg). Para 10 mg de petróleo, as concordâncias foram de 71% para Co e Ni, e 59% para V. Devido as características dos analitos (metais) e peculiaridades do sistema, na condição de queima 10 mg de petróleo, não foi possível a retenção quantitativa dos metais para a solução absorvedora. Contudo, na combustão de 5 mg de petróleo, foram encontrados valores de concordância de 95, 91 e 97% para Co, Ni e V, respectivamente, condição essa selecionada para os ensaios posteriores.

Em trabalhos descritos na literatura é possível encontrar estudos onde foram queimados por MIC cerca de 500 mg de petróleo leve e pesado (PEREIRA et al., 2010) e 400 mg de óleo diesel (DALLA NORA et al., 2017) acondicionados em filme de polietileno para posterior determinação de diversos metais por ICP-MS. Cabe salientar que, embora na MIC possam ser queimadas massas de até 100 vezes maiores que na MIC-DV, são utilizados frascos de maior volume, pressões de cerca de 20 bar e programa de decomposição de pelo menos 25 min. Por outro lado, devido as peculiaridades da MIC-DV não é possível chegar às condições da MIC, porém o tempo de execução é de até 5 min e a razão entre massa de amostra e volume final do digerido é o dobro nas condições do presente trabalho (2 mg mL<sup>-1</sup> para MIC e 1 mg mL<sup>-1</sup> para MIC-DV).

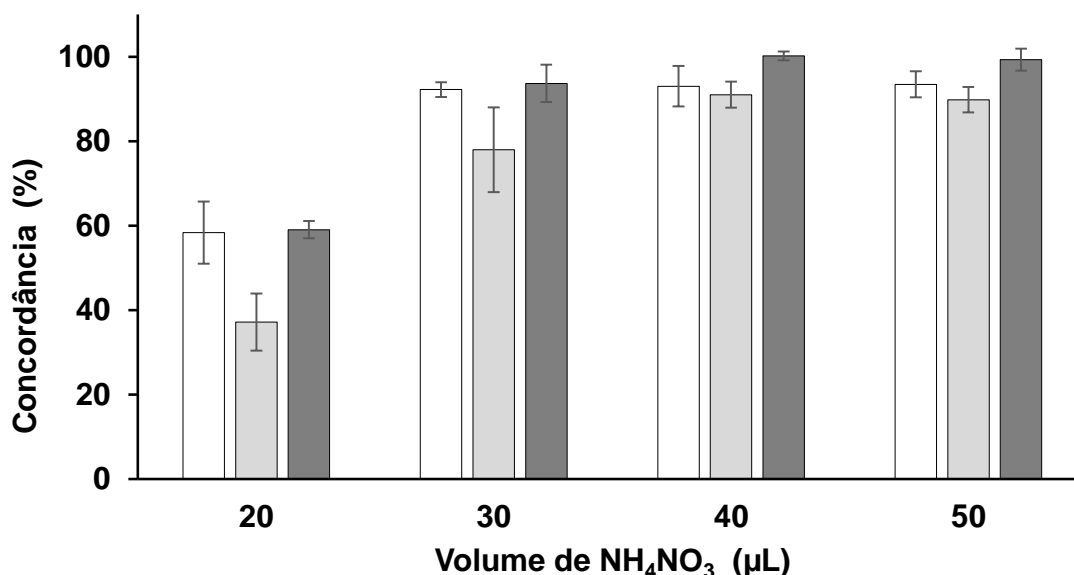
Após a otimização da massa de petróleo e com objetivo avaliar uma possível redução na concentração da solução absorvedora, foi feita uma reavaliação da concentração de HNO<sub>3</sub>, porém utilizando 5 mg de petróleo. Neste experimento, foi notório o aumento dos valores de concordância em relação aos valores de referência

para Co, Ni e V. Entretanto, as concordâncias não foram superiores à 80% para Co, 86% para Ni e 70% para V. Deste modo, foi mantido o  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  como solução absorvedora para os experimentos subsequentes.

#### 4.5.4 Avaliação do volume de iniciador de combustão

Assim como na avaliação da MIC-DV para a determinação de Cl e S, foi feita a avaliação do volume do iniciador de combustão para a subseqüente determinação de metais. Mesmo com resultados adequados para o uso de 40  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$ , outros volumes de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  foram avaliados. Nesse sentido, foram avaliados os volumes de 20, 30, 40 e 50  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  e os resultados estão mostrados na Figura 17.

Figura 17 - Avaliação do volume de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para Co (□), Ni (▨) e V (■) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições: 5 mL solução absorvedora  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$ , 5 mg de amostra e 60 s de purga com  $\text{O}_2$  a 4  $\text{L min}^{-1}$ . As barras de erro representam a média e o desvio padrão,  $n = 4$ .



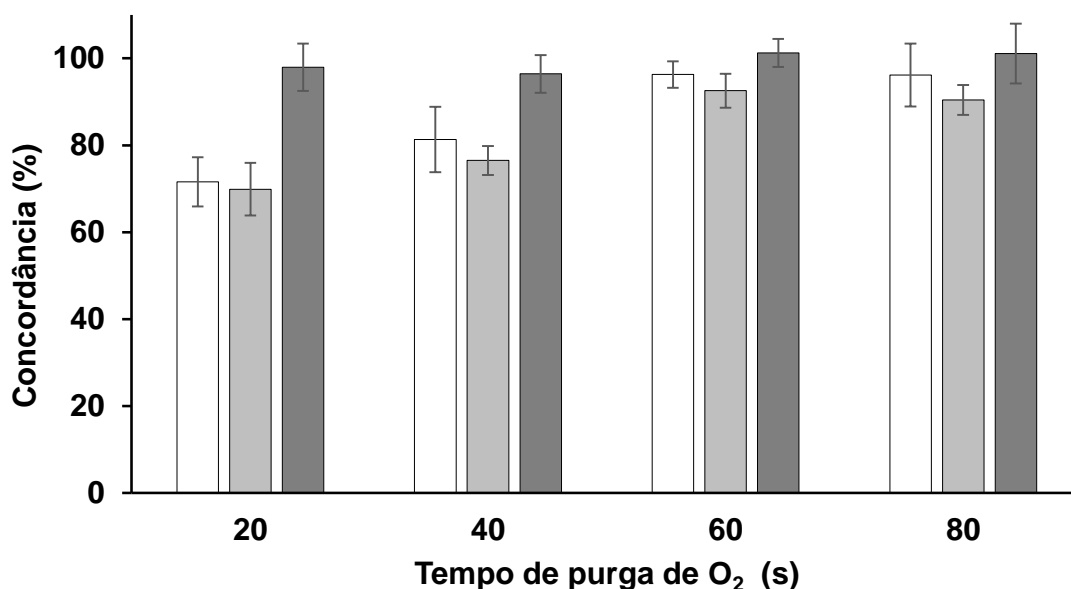
Como esperado, o uso de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  provavelmente não forneceu energia suficiente para a decomposição da amostra (PEREIRA et al., 2015a, 2016), onde foram observados baixos valores concordância, correspondendo a 59, 37 e 58% para Co, Ni e V, respectivamente. Com o uso de 30  $\mu\text{L}$ , os resultados foram adequados apenas para V, com concordância superior a 90%.

Para os volumes de 40 e 50  $\mu\text{L}$ , os valores de concordância foram satisfatórios e não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ) para todos os analitos. As concordâncias foram de 93 e 94% para Co, de 91 e 90% para Ni e de 100 e 99% para V, para os volumes de 40 e 50  $\mu\text{L}$ , respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os relatados na literatura (FLORES et al., 2004), onde a eficiência da ignição e manutenção da combustão foi observada com utilização de volumes não inferiores a 30  $\mu\text{L}$ . Deste modo, foi mantido o volume de 40  $\mu\text{L}$  do iniciador de combustão para os experimentos subsequentes.

#### 4.5.5 Avaliação do tempo de purga com $\text{O}_2$

Os metais no petróleo geralmente estão ligados à moléculas orgânicas complexas, que são de difícil decomposição (SPEIGHT, 2002). Para avaliar a influência do tempo de purga de  $\text{O}_2$  no sistema MIC-DV, foram feitos experimentos com 20, 40, 60 e 80 s com vazão de  $\text{O}_2$  de 4  $\text{L min}^{-1}$  (Figura 18).

Figura 18 - Avaliação do tempo de purga com  $\text{O}_2$  para Co ( $\square$ ), Ni ( $\square$ ) e V ( $\blacksquare$ ) na MIC-DV e determinação por ICP-MS. Condições: 5 mL da solução absorvedora  $\text{HNO}_3$  7  $\text{mol L}^{-1}$ , 5 mg de amostra e 40  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10  $\text{mol L}^{-1}$ . As barras de erro representam a média e o desvio padrão,  $n = 4$ .



Como pode ser visto na Figura 18, os tempos de purga com O<sub>2</sub> de 20 e 40 s não foram suficientes para obter resultados satisfatórios para Co e Ni e apresentaram valores de concordância de 72 e 81% e de 70 e 76%, respectivamente. Entretanto, para V a concordância foi quantitativa para todos os tempos avaliados. Foram observados valores de concordância de 96% para Co e de 92 e 90% para Ni utilizando tempos de purga com O<sub>2</sub> de 60 e 80 s, respectivamente. Os valores de concentração nos tempos de 60 e 80 s não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ) tanto para Co quanto para Ni e o tempo de 60 s foi selecionado para os experimentos subsequentes.

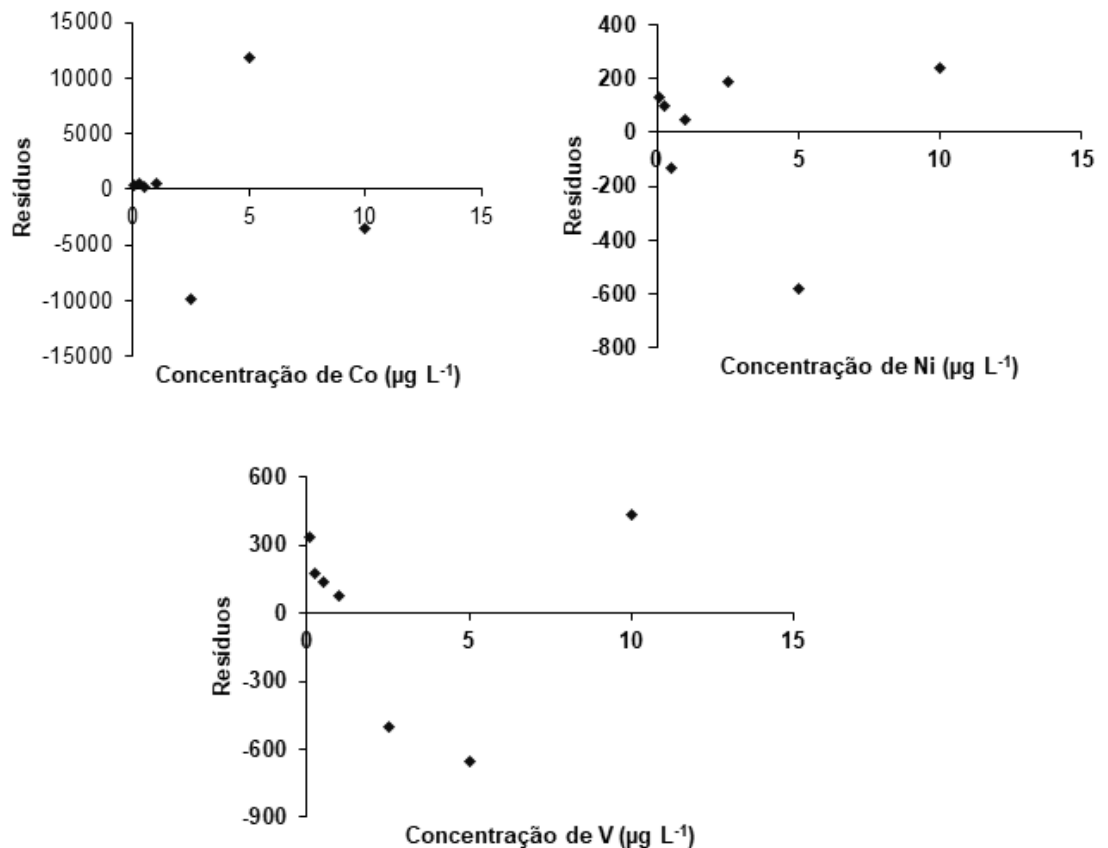
#### **4.5.6 Validação do método**

Para as determinações pela técnica ICP-MS após decomposição por MIC-DV, foram avaliados parâmetros como faixa de trabalho, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão, de acordo com a Eurachem (2014) (MAGNUSSON; ORNEMARK, 2014). Entretanto, para a determinação dos metais não foi avaliada a robustez do método.

##### *4.5.6.1 Linearidade e faixa de trabalho*

Os pontos de calibração das soluções de referências foram adequadamente ajustados de acordo com as condições já consolidadas no laboratório de pesquisa para cada analito (0,1 a 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). As medições foram feitas em triplicata, usando soluções referências preparadas no laboratório. Adicionalmente, o CRM NIST 1640a foi usado para avaliação da calibração a cada 10 medições. Para o gráfico de regressão linear através da curva de calibração, considerou-se com valor mínimo aceitável de coeficiente de determinação de 0,999. Conforme mostrado na Figura 19, não foram verificadas tendências na dispersão dos valores resíduos, os mesmos apresentaram-se distribuídos aleatoriamente em torno de zero. Os coeficientes de determinação para Co, Ni e V obtidos na calibração foram superiores a  $r^2 \geq 0,9999$ .

Figura 19 -Gráficos de resíduos obtidos da regressão das curvas de calibração para a determinação de Co, Ni e V por ICP-MS.



#### 4.5.6.2 Limite de detecção e limite de quantificação

Os valores de LOD e LOQ foram estimados conforme descrito no item 4.4.7.3 *Limite de detecção e limite de quantificação*. Os valores de LOD da MIC-DV para Co, Ni e V por ICP-MS, na decomposição de 5 mg de petróleo e volume final de 5 mL mostrados na Tabela. Com o sistema de MIC-DV, os valores de LOD e LOQ foram reduzidos em um fator de 2 a 3 vezes quando comparados com os obtidos por MAD. É importante destacar que os valores de LOD encontrados neste trabalho para Ni e V foram cerca de 9 e 2 vezes maiores, respectivamente em comparação com a literatura, após decomposição por MAD e determinação por ICP-MS (PEREIRA et al., 2010). Após decomposição por MIC e determinação por ICP-MS os LOD foram cerca de 28 e 11 vezes, respectivamente para Ni e V (PEREIRA et al., 2010). Entretanto os LOQ encontrados neste estudo para Ni e V estiveram na mesma grandeza após decomposição de petróleo por MAD determinação por ICP OES (DOS ANJOS et al.,

2018). Os LOQ encontrados neste trabalho são da mesma grandeza para Ni e 3 vezes maiores para V, quando comparando os obtidos após decomposição por MIC e determinação por ICP-MS (DALLA NORA et al., 2017)

Tabela 9 -Valores de LOD e LOQ para Co, Ni e V por determinação por ICP-MS, após decomposição por MIC-DV, e valores encontrados na literatura. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Parâmetro	Co		Ni	V	
	MIC-DV	MIC-DV	Literatura	MIC-DV	Literatura
LOD	0,020	0,17	0,02 <sup>a1</sup> ; 0,006 <sup>a2</sup>	0,071	00,06 <sup>a1</sup> ; 0,015 <sup>a2</sup>
LOQ	0,040	0,28	0,79 <sup>b</sup> 0,20 <sup>c</sup> ;	0,15	0,20 <sup>b</sup> 0,006 <sup>c</sup> ;

(PEREIRA et al., 2010)<sup>a</sup> -MAD<sup>a1</sup> e MIC<sup>a2</sup>

(DOS ANJOS et al., 2018)<sup>b</sup> - MAD

(DALLA NORA et al., 2017)<sup>c</sup> - MIC

#### 4.5.6.3 Precisão

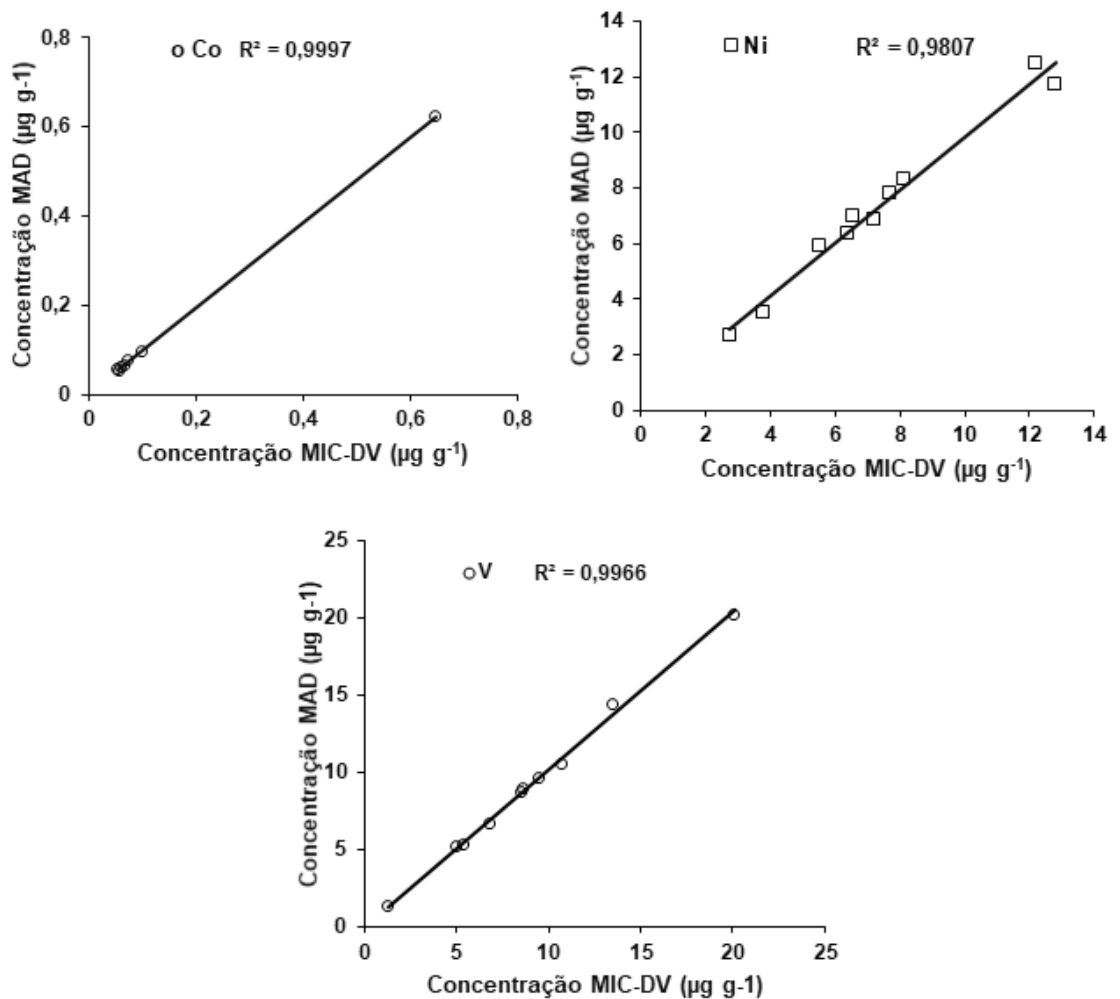
A precisão do método foi avaliada em relação as medições realizadas no mesmo dia em triplicata do petróleo J, nas condições otimizadas da MIC-DV, em 3 níveis de concentração (1, 5 e 10 vezes LOQ) e expresso em RSD. O intervalo de RSD para a determinação de Co, Ni e V por ICP-MS encontrou-se no intervalo de 1 a 6%. Estes valores de RSD são considerados adequados de acordo com Eurachem, 2014.

#### 4.5.6.4 Exatidão

Por indisponibilidade de CRM para os analitos avaliados, a exatidão do método de MIC-DV foi avaliada através da comparação dos resultados obtidos após decomposição das amostras por MAD e determinação por ICP-MS. Ademais, considerando que todos os analitos avaliados são encontrados no petróleo sob forma de complexos orgânicos, também não foi feito o ensaio da recuperação. Os resultados da comparação dos métodos de MIC-DV e MAD apresentaram concordância de 92, 96 e 100% para Co, Ni e V, respectivamente. O método de MIC-DV foi considerado exato para determinação de metais por ICP-MS em uma faixa ampla de concentração e diferentes tipos de petróleos. Adicionalmente, como podemos observar na Figura

20, as correlações entre a concentração de Co, Ni e V após decomposição por MIC e MIC-DV, são fortes e positivas. Os coeficientes de determinação (MIC vs MIC-DV) para Co ( $r^2 = 0,9997$ ), Ni ( $r^2 = 0,9807$ ) e V ( $r^2 = 0,9966$ ) apresentam bom ajuste e que os valores obtidos pelo método proposto (MIC-DV) são concordantes com os obtidos pelo método de referência (MAD), apresentando desse modo uma boa exatidão.

Figura 20 - Gráfico de correlação da concentração de Co, Ni e V determinados por ICP-MS após a decomposição por MAD e MIC-DV.



#### 4.5.7 Determinação de Co, Ni e V em petróleo após MAD e MIC-DV

Após a seleção dos parâmetros da MIC-DV para a determinação de Co, Ni e V por ICP-MS, foram selecionadas 10 amostras de petróleo de diferentes origens e características físico-químicas. Os resultados após a decomposição por MIC-DV



foram comparados com os obtidos por MAD, como mostrado na Tabela 10. As amostras em estudo têm °API que variam de 23,3 e 28,2 e as concentrações de Co variam entre 0,135 e 1,41  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Ni entre 3,07 e 33,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  e V entre 1,23 e 44,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Comparando os resultados obtidos por MAD e MIC-DV, a concordância ( $p > 0,05$ ) para Co, Ni e V variou entre 93 e 107%, entre 92 e 107% e entre 96 e 106%, respectivamente.

Tabela 10 - Concentração de Co, Ni e V em amostras de petróleo após determinação por ICP-MS. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (média  $\pm$  desvio padrão  $n = 4$ ).

Amostra	Co		Ni		V	
	MAD	MIC-DV	MAD	MIC-DV	MAD	MIC-DV
A	< 0,042	< 0,040	7,72 $\pm$ 0,54	7,81 $\pm$ 0,27	10,7 $\pm$ 0,65	10,5 $\pm$ 0,21
B	< 0,042	< 0,040	2,74 $\pm$ 0,20	2,70 $\pm$ 0,23	6,83 $\pm$ 0,49	6,69 $\pm$ 0,55
C	0,056 $\pm$ 0,002	0,052 $\pm$ 0,001	6,41 $\pm$ 0,47	6,36 $\pm$ 0,55	8,47 $\pm$ 0,46	8,72 $\pm$ 0,56
D	< 0,042	< 0,040	3,78 $\pm$ 0,27	3,50 $\pm$ 0,41	5,01 $\pm$ 0,26	5,26 $\pm$ 0,19
E	0,068 $\pm$ 0,003	0,064 $\pm$ 0,006	7,20 $\pm$ 0,93	6,89 $\pm$ 0,39	9,46 $\pm$ 0,46	9,61 $\pm$ 0,22
F	0,072 $\pm$ 0,001	0,078 $\pm$ 0,006	12,2 $\pm$ 1,30	12,5 $\pm$ 0,82	13,5 $\pm$ 1,13	14,4 $\pm$ 1,24
G	0,054 $\pm$ 0,001	0,056 $\pm$ 0,001	8,11 $\pm$ 0,80	8,31 $\pm$ 0,50	1,28 $\pm$ 0,09	1,34 $\pm$ 0,10
H	0,061 $\pm$ 0,001	0,062 $\pm$ 0,009	6,58 $\pm$ 0,29	7,02 $\pm$ 0,13	8,61 $\pm$ 0,41	9,01 $\pm$ 0,39
I	0,100 $\pm$ 0,001	0,096 $\pm$ 0,004	5,53 $\pm$ 0,93	5,91 $\pm$ 0,59	5,37 $\pm$ 0,84	5,31 $\pm$ 0,72
J	0,647 $\pm$ 0,021	0,623 $\pm$ 0,020	12,8 $\pm$ 0,7	11,7 $\pm$ 0,5	20,1 $\pm$ 1,4	20,2 $\pm$ 1,7

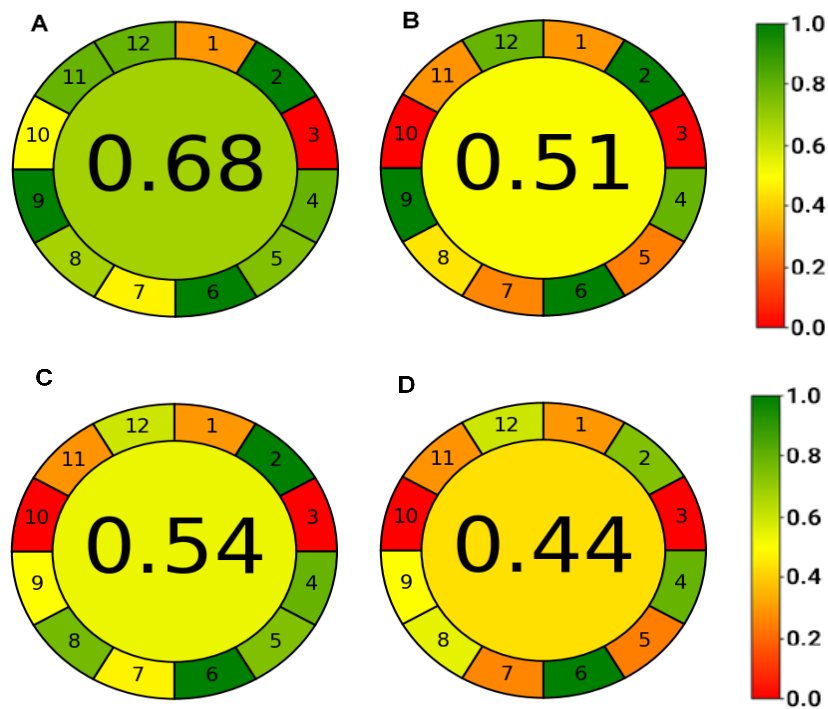
#### 4.6 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA QUANTO AOS CRITÉRIOS DA GAC

A fim de avaliar o quão verde é o método analítico, de acordo com os 12 princípios da GAC, o *software AGREE* permite estabelecer uma pontuação máxima de 1.0 (cor verde) decrescendo para 0 (cor vermelha), do mais para o menos verde, como mostrado na Figura 21. A determinação de elementos em matrizes como petróleo é considerado um desafio analítico, pois envolve o uso elevado de energia e geralmente reagentes com alto poder oxidante para decompor e quantificar os analitos. Portanto, como todos os métodos avaliados usam sistemas de micro-ondas, este fator pode causar algumas semelhanças nas pontuações gerais calculados pelo *software* (PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020). Cabe salientar que não foram feitas modificação nos pesos dos critérios de pontuação atribuídos originalmente pelo programa para cada princípio da GAC.

A seguir está apresentada a legenda da Figura 21 que correspondente a numeração dos 12 parâmetros GAC avaliados no programa de cálculo *AGREE*:

1. Estratégia de quantificação;
2. Quantidades de amostra e etapas nos procedimentos;
3. Posicionamento do instrumento de medição;
4. Quantidade de etapas envolvidas no sistema;
5. Utilização ou não de métodos automatizados e miniaturizados;
6. Uso ou não da etapa de derivatização;
7. Quantidades de resíduos gerados;
8. Frequência analítica;
9. Consumo de energia;
10. Tipo de reagentes utilizados;
11. Utilização ou não de reagentes tóxicos;
12. Segurança do operador.

Figura 21 - Resultados da avaliação dos parâmetros da GAC pelo *software AGREE*: (A) MIC-DV/ICP OES, (B) MIC/ICP OES, (C) MIC-DV/ICP-MS e (D) MAD/ICP-MS.



Observando a pontuação (Figura 21), a MIC apresentou menor pontuação, correspondendo ao pior desempenho em relação a MIC-DV (Figura 21 A e B), na determinação de Cl e S por ICP-OES. Neste sentido, na comparação da MIC-DV com a MAD (Figura 21 C e D) na determinação de Co, Ni e V por ICP-MS, pode se observar que a MAD apresentou resultados piores, estando abaixo de 0.50 na pontuação geral. Conforme os resultados observados nas pontuações, para as duas comparações existem critérios que apresentaram pontuações semelhantes (1, 3, 4, 6 e 9 para todos, 2 para Figura 21 A e B, e 11 para Figura 21 C e D). No entanto, a MIC e a MAD apresentaram como pontos frascos em relação a MIC-DV os seguintes princípios: (5) não ser um método miniaturizado, (7) geração de maiores quantidades de resíduos, (8) menor frequência analítica, (10) não uso de reagentes de fontes renováveis, bem como na (11) utilização de reagentes com alguma toxicidade. Todos os métodos apresentam um ponto negativo (3) semelhante, que é o uso de técnica de quantificação em modo off-line. Neste sentido, a MIC-DV para determinação de Cl e S, e Co, Ni e V pode ser considerada como o método que melhor atende os pressupostos da GAC quando comparado aos métodos MIC e MAD. Dentre os métodos de preparo utilizados, a MAD mostrou ser o menos verde, podendo ser considerado como o que apresentou pior desempenho de acordo com os princípios da GAC.

#### 4.7 POTENCIAIS BENEFÍCIOS E DESAFIOS DE SEGURANÇA DO MÉTODO PROPOSTO

A MIC-DV mostrou-se um método eficiente de preparo de amostras para amostras botânicas (DUARTE et al., 2020), biológicas (WAECHTER, 2017) e petróleo (presente trabalho) para subsequente determinação de halogênios (Cl, Br e I) e metais (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, V e Zn) por técnicas de plasma (ICP-OES e ICP-MS).

O método apresenta vantagens como baixo custo e potencial para ser utilizado em laboratórios analíticos de rotina devido ao pouco tempo necessário para o procedimento. Sem considerar a etapa de descontaminação dos suportes de quartzo, a MIC-DV possibilita a decomposição de até 5 amostras simultaneamente em cada rodada de combustão, que requer cerca de 20 min. Este tempo é considerado baixo quando comparado com os demais procedimentos de decomposição para amostras de petróleo que não são menores que 60 min.

Além dos desafios analíticos para garantir um método capaz de decompor com eficiência matrizes complexas, existem questionamentos à MIC-DV, principalmente no que se refere aos aspectos de segurança do sistema. Dentre os principais questionamentos destacam-se os seguintes:

*Como fazer combustão em sistema fechado em um frasco frágil, inflamável e que não suporta altas pressões, bem como em um instrumento que não foi projetado para o efeito e não oferece qualquer mecanismo de segurança?*

Contrariando as críticas e questionamentos, o uso de um forno de micro-ondas doméstico na MIC-DV pode ser considerado seguro. Essa observação é apoiada principalmente pelas características principais do sistema, em que as pressões geradas no interior do frasco de PP não são superiores a 2 bar, combinados à pequena massa de amostra utilizada no sistema como, por exemplo, 50 mg de sangue líquido (WAECHTER, 2017), 20 mg de material botânico (DUARTE et al., 2020) e 5 a 10 mg de petróleo.

No decorrer dos ensaios preliminares, foi observado que os frascos de PP utilizados no sistema suportam até 7 bar de pressão (a 25 °C) (WAECHTER, 2017). Cabe ressaltar que durante os ensaios realizados, nenhum pico de pressão capaz de danificar o frasco foi observado e que a temperatura máxima atingida, medida nas paredes do frasco de PP, foi inferior a 70 °C. O fato da relativa baixa temperatura na parede do frasco deve-se ao design do suporte de quartzo, o qual minimiza o contato da chama com a parede do frasco.

Outro aspecto importante é que a composição da cavidade do forno micro-ondas é majoritariamente metálica e poderia ser facilmente atacada por ácidos devido a vazamentos ou tempos prolongados de irradiação. Contudo, não foi observada liberação de grandes quantidades de vapores durante a combustão, uma vez que o sistema opera em pressões pouco acima da pressão atmosférica.

#### 4.8 RESUMO DOS PARÂMETROS DA MIC-DV PARA A DECOMPOSIÇÃO DE PETRÓLEO E SUBSEQUENTE DETERMINAÇÃO DE Cl, S, Co, Ni E V POR ICP OES E ICP-MS

Na Tabela 11 estão apresentadas as condições otimizadas do método MIC-DV utilizado para a decomposição de petróleo e determinação de Cl, S, Co, Ni e V.

Tabela 11 - Resumo dos parâmetros otimizados para o método de MIC-DV.

Parâmetro	Condições	
	Cl e S	Co, Ni e V
Massa da amostra (mg)	5	10
Solução absorvedora	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub> 7 mol L <sup>-1</sup>
Técnicas de determinação	ICP OES e IC (para Cl)	ICP-MS
Iniciador de combustão	40 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 10 mol L <sup>-1</sup>	
Tempo de purga com O <sub>2</sub>	60 s	
Carbono em solução	< 200 mg L <sup>-1</sup>	
Tempo de procedimento de combustão	5 min	
Amostras por ciclo de decomposição	máximo 5	

O método MIC-DV proposto para a decomposição de petróleo possibilitou a decomposição completa de até 10 mg de amostra. Com este método foi possível utilizar o mesmo procedimento para determinação simultânea de Cl e S ou de Co, Ni e V utilizando como solução absorvedora a H<sub>2</sub>O e HNO<sub>3</sub> 7 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Cabe destacar que pode ser utilizado o mesmo frasco de desde a decomposição até a etapa de quantificação.

Sem considerar a etapa de descontaminação dos suportes de quartzo, a MIC-DV possibilita a decomposição de até 5 amostras por ciclo de combustão, porém se for projetado um rotor com maior capacidade, este número pode aumentar. Este tempo é considerado baixo quando comparado com os demais procedimentos de decomposição para amostras de petróleo. Os valores de carbono em solução foram sempre menores que 200 mg L<sup>-1</sup> no digerido final após a combustão por MIC-DV. Estes valores são relativamente baixos quando comparados com os obtidos após decomposição por MAD e não apresentam potencial interferência para as determinações por técnicas de plasma.

## 5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento do método de preparo de amostra MIC-DV forneceu uma alternativa de procedimentos pouco morosos (cerca de 20 min, incluindo decomposição e descontaminação), simples e de fácil execução, com obtenção de resultados com exatidão e precisão para determinação de diversos analitos em petróleo. De acordo como os objetivos propostos, foi possível a determinação simultânea de Cl, S por ICP OES, Cl por IC, S pelo analisador elementar, bem como de Co, Ni e V por ICP-MS em petróleos com características distintas. Dentre os parâmetros avaliados, a massa e o tipo e/ou concentração da solução absorvedora tiveram maior influência na recuperação dos analitos. A exatidão da MIC-DV foi muito boa, tendo sido encontrados resultados concordantes com valores certificados para S e concordantes com os métodos de referência para Cl, S, Co, Ni e V, bem como após ensaios de adição de analito.

Apesar da massa de amostra a ser decomposta ser reduzida, a possibilidade de se utilizar ciclos consecutivos de combustão na determinação de Cl e S mostrou-se eficiente e vantajosa, possibilitando a decomposição de até 50 mg, reduzindo os valores de LOQ em até 20 vezes.

O sistema MIC-DV está alinhado com as vantagens da MIC, pois pode ser usado água (para Cl e S, por exemplo) como solução absorvedora, bem como soluções ácidas diluídas, de acordo com as necessidades da técnica de detecção. Adicionalmente, o método proposto é caracterizado por atender aos princípios da GAC, pois é de fácil execução, rápido, de baixo custo relativo, com boa exatidão e precisão e constitui uma potencial alternativa para o controle de qualidade de amostras de petróleo.

## REFERÊNCIAS

ADEYEMO, D. J. et al. Trace elemental analysis of Nigerian crude oils by INAA using miniature neutron source reactor. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 261, n. 1, p. 229–231, 2004.

ALTGELT, K. H.; BODUSZYNSKI, M. M. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions (Chemical Industries)**. 1st. ed ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1994.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução Nº 62**. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2011/dezembro&item=ranp-62--2011>, acedido em julho de 2020>.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução Nº 50**. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ranp-50--2013&export=pdf>, acedido em julho de 2020>.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução Nº 789**. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-789-de-22-de-maio-de-2019-122631742>, acedido em julho de 2020>.

ASTM D1298 - 12B. Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. **American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA**, 2017.

ASTM D4175-20. Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants. **American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA**, 2005.

ASTM D4294-16. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. **American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA**, 2016.

ASTM D4377-00. Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration. **American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA**, 2000.

BAJIA, S. C. et al. Determination of sulfur content in petroleum products—an overview. **Journal of Sulfur Chemistry**, v. 38, n. 4, p. 450–464, 2017.

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 (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

BARIN, J. S. et al. Focused microwave-induced combustion for digestion of botanical samples and metals determination by ICP OES and ICP-MS. **Talanta**, v. 94, p. 308–314, 2012.

BARIN, J. S. et al. Microwave-Induced Combustion. In: FLORES, E. M. M. (Ed.). **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. AMSTERDAM: Elsevier, 2014. p. 143–177.

BIZZI, C. A. et al. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 2, p. 332–338, 2014.

BIZZI, C. A. et al. Microwave-assisted digestion methods: Towards greener approaches for plasma-based analytical techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 8, p. 1448–1466, 2017.

BOOM, A. W.; BROWNER, R. F. Effects of Organic Solvents in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 8, p. 1402–1410, 1982.

BUTCHER, D. J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 804, p. 1–15, 2013.

CAVALCANTE, C. et al. Sequential extraction procedure for the separation of Ni and V species in crude oil and analysis by ETAAS, GC – MS, and IR Angerson Nogueira do Nascimento. **Fuel**, v. 220, p. 631–637, 2018.

CHRISTOPHER, S. J.; VETTER, T. W. Application of Microwave-Induced Combustion and Isotope Dilution Strategies for Quantification of Sulfur in Coals via Sector-Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 9, p. 4635–4643, 2016.

CORAZZA, G. et al. Microwave-induced combustion of coal for further sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry or ion chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 9, p. 1569–1576, 2016.

CRUZ, S. M. et al. Feasibility of sulfur determination in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion using flame retardant. **Fuel**, v. 160, p. 108–113, 2015.

DALLA NORA, F. M. et al. A new approach for the digestion of diesel oil by microwave-induced combustion and determination of inorganic impurities by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 2, p. 408–414, 2017.

DE SOUZA, R. M. et al. Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 11, p. 1345–1349, 2006.



DIRECTIVE 98/70/EC. Quality of petrol and diesel fuels. **Official Journal of the European Communities**, v. 350, p. 58–67, 1998.

DOS ANJOS, S. L. et al. Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. **Talanta**, v. 178, p. 842–846, 2018.

DUARTE, F. A. et al. **Sistema de combustão, processo de combustão, uso do sistema de combustão para decomposição de amostras e para detecção de analitos em amostra e uso do rotor metálico como bloqueador de radiação de micro-ondas no sistema de combustão**. Brasil, INPI, BR 10 2018 016597 6. 14 agosto. 2018.

DUARTE, F. A. et al. Microwave-Induced Combustion in Disposable Vessels : A Novel Perspective for Sample Digestion Microwave-Induced Combustion in Disposable Vessels : A Novel Perspective for Sample Digestion. **Analytical Chemistry**, 2020.

DUYCK, C. et al. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 1979–1990, 2002.

DUYCK, C. et al. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 939–951, 2007.

EN 228 - 08. Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods. **European Committee For Standardization**, p. 1–11, 2008.

EN 590 - 09. Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods, European Standard. **European Committee For Standardization**, p. 1–12, 2009.

ENDERS, M. S. P. et al. Determination of Chlorine in Crude Oil by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry Using AlCl, InCl, and SrCl Molecules. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3637–3643, 2016.

FLORES, E. M. et al. Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 13, p. 3525–3529, 2004.

FLORES, E. M. M. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2014.

FLORES, E. M. M. et al. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 1051–1064, 2007.

FLORES, E. M. M. et al. Determination of trace elements in fluoropolymers after microwave-induced combustion. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 1, p. 374–380, 2013.

FORTUNY, M. et al. Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1553–1561, 2008.

GALIMOV, R. A. et al. Relationships governing the distribution of vanadium, nickel and their porphyrin complexes in petroleum components. **Petroleum Chemistry: U.S.S.R.**, v. 30, n. 1, p. 55–60, 1990.

GAŁUSZKA, A. et al. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 37, p. 61–72, 2012.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. **Petroleum Refining: Technology and Economics**. 4th. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

GENG, W. et al. Utilization of oxygen flask combustion method for the determination of mercury and sulfur in coal. **Fuel**, v. 87, n. 4–5, p. 559–564, 2008.

GOTTIKH, R. P.; PISOTSKY, B. I.; ZHURAVLEV, D. Z. Geochemical properties of oils in different regions and potential source metals contained in oil. **Doklady Earth Sciences**, v. 422, n. 1, p. 1084–1088, 2008.

GRINDLAY, G. et al. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 2, p. 234–243, 2008.

HEMPEL, W. Über eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern. **Zeitschrift für Angewandte Chemie**, v. 5, n. 13, p. 393–394, 1892.

HILP, M. Optimization of iodine determination according to Schöniger. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, n. 2, p. 184–191, 1998.

HOU, X. et al. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. 3rd. ed. Winston-Salem: John Wiley & Sons Ltd, 2016. p. 25.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. 1st. ed. New York: Chapman and Hall, 1992.

JOHN, R. C. et al. Assessing corrosion in oil refining and petrochemical processing. **Materials Research**, v. 7, n. 1, p. 163–173, 2004.

KAHEN, K. et al. Direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of petroleum samples. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 58, n. 3, p. 397–413, 2003.

KEITH, L. H.; GRON, L. U.; YOUNG, J. L. Green analytical methodologies. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2695–2708, 2007.

KNAPP, G. et al. A partially mechanized system for the combustion of organic samples in a stream of oxygen with quantitative recovery of the trace elements. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 308, n. 2, p. 97–103, 1981.

KOWALEWSKA, Z. Feasibility of high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in flame and furnace for sulphur determination in petroleum products. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 7, p. 546–556, 2011.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. DE A. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 1st. ed. PIRACICABA: EditSBQ, 2016.

LOEFFLER, M. C.; LI, N. C. Role of nitrogen- and sulphur-containing compounds in the ageing of liquid fuels. **Fuel**, v. 64, n. 8, p. 1047–1053, 1985.

LÓPEZ, L.; LO MÓNACO, S. Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. **Organic Geochemistry**, v. 104, p. 53–68, 2017.

MACDONALD, A. M. G. The oxygen flask method. A review. **The Analyst**, v. 86, n. 1018, p. 3–12, 1961.

MAGNUSSON, B.; ORNEMARK, U. (EDS). Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics. **EURACHEM**, p. 1–62, 2014.

MCCOY, J. W. **The Inorganic Analysis of Petroleum**. 1st. ed. New York: Chemical Publishing Co, Inc, 1962.

MELLO, P. A. et al. Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 7, p. 911–916, 2009.

MELLO, P. A. et al. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p. 15–36, 2012.

MELLO, P. A. et al. Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: A review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 24, p. 7615–7642, 2013.

MESKO, M. F. et al. A Novel Method for Chlorine and Sulfur Determination in Gluten-Free and Gluten-Containing Edible Flours from Different Raw Materials and Countries. **Food Analytical Methods**, v. 13, n. 9, p. 1799–1805, 2020.

MESTER, Z.; STURGEON, R. **Sample preparation for trace element analysis**. XLI ed. AMSTERDAM: Elsevier B.V., 2003.

METELKA, R.; SLAVÍKOVÁ, S.; VYTRÁS, K. Determination of arsenate and organic arsenic via potentiometric titration of its heteropoly anions. **Talanta**, v. 58, n. 1, p. 147–151, 2002.

MORAES, D. P. et al. Microwave-assisted procedure for salinity evaluation of heavy crude oil emulsions. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2227–2232, 2010.

MUNOZ, G. et al. Redox activity of nickel and vanadium porphyrins: a possible mechanism behind petroleum genesis and maturation? **RSC Advances**, v. 9, n. 17, p. 9509–9516, 2019.

NASCIMENTO, M. S. et al. Accurate determination of bromine and iodine in medicinal plants by inductively coupled plasma-mass spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 138, p. 58–63, 2017.

NOWAK, P. M.; KOŚCIELNIAK, P. What color is your method? adaptation of the rgb additive color model to analytical method evaluation. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 16, p. 10343–10352, 2019.

OLIVEIRA, J. S. S. et al. Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES. **Talanta**, v. 144, p. 1052–1058, 2015.

PANARITI, N. et al. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts. Part 2. Effect of operating conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 204, n. 2, p. 215–222, 2000.

PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. AGREE—Analytical GREENness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 2020.

PEREIRA, J. S. F. et al. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p. 554–558, 2009a.

PEREIRA, J. S. F. et al. Feasibility of microwave-induced combustion for digestion of crude oil vacuum distillation residue for chlorine determination. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 12, p. 6015–6019, 2009b.

PEREIRA, J. S. F. et al. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 4–11, 2010.

PEREIRA, L. S. F. et al. Evaluation of nitrates as igniters for microwave-induced combustion: Understanding the mechanism of ignition. **RSC Advances**, v. 5, n. 13, p. 9532–9538, 2015.

PEREIRA, L. S. F. et al. Alternative igniters based on oxidant salts for microwave-induced combustion method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 3, p. 526–533, 2016.

PEREIRA, L. S. F. et al. Multitechnique Determination of Halogens in Soil after Selective Volatilization Using Microwave-Induced Combustion. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 1, p. 980–987, 2017.

PETTINE, M. et al. Dissolved inorganic carbon effect in the determination of arsenic and chromium in mineral waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 599, n. 2, p. 191–198, 2007.

PICOLOTO, R. S. et al. Mercury determination in soil by CVG-ICP-MS after volatilization using microwave-induced combustion. **Analytical Methods**, v. 4, n. 3, p. 630–636, 2012.

PICOLOTO, R. S. et al. An in situ pre-concentration method for fluorine determination based on successive digestions by microwave-induced combustion. **Talanta**, v. 194, p. 314–319, 2019.

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

RAPTIS, S. E.; KNAPP, G.; SCHALK, A. P. Novel method for the decomposition of organic and biological materials in an oxygen plasma excited at high frequency for elemental analysis. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 316, n. 5, p. 482–487, 1983.

RODRIGUES, L. F. et al. Determination of trace elements in raw material for polyurethane production using direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 2, p. 324–331, 2014.

RODRIGUES, L. F. et al. Feasibility of DS-GF AAS for the determination of metallic impurities in raw material for polymers production. **Talanta**, v. 218, n. May, p. 121129, 2020.

RONDAN, F. S. et al. Ultra-trace determination of bromine and iodine in rice by ICP-MS after microwave-induced combustion. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, n. October 2017, p. 199–204, 2018.

SCHMIDT, L. et al. Microwave-induced combustion: Towards a robust and predictable sample preparation method. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 14, p. 6902–6910, 2017.

SCHÖNIGER, W. Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen in organischen Substanzen. **Mikrochimica Acta**, v. 43, p. 123–129, 1955.

SEEGER, T. S. et al. Magnesium and calcium determination in desalted crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Fuel**, v. 236, p. 1483–1488, 2019.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Analysis**. 1st. ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2001.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum product analysis**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4th. ed. California: CRC Press, 2006.

STUERGA, D.; DEMOTTE, M. A. **Microwaves in Organic Synthesis**. 1st. ed. Orsay: Wiley-VCH, 2002.

SUGIYAMA, I.; WILLIAMS-JONES, A. E. An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil. **Analytica Chimica Acta**, v. 1002, p. 18–25, 2018.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de Petróleo**. 2. ed ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

THOMAS, R. A Beginner's guide to ICP-MS: Part XII - A review of interferences. **Spectroscopy (Santa Monica)**, v. 17, n. 10, p. 24–31, 2002.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. 2nd. ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg-GmbH, 1984.

TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA, J. A. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: An overview of applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 678–690, 2007.

VANHOE, H.; DAMS, R.; VERSIECK, J. Use of inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of ultra-trace elements in human serum. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 9, n. 1, p. 23–31, 1994.

VIANA, L. N.; SAINT'PIERRE, T. D. Direct determination of Cr and Ni in oil samples by isotope dilution and external standard calibration using inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 151, p. 1–7, 2019.

VIEIRA, L. V. et al. Metals determination in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using nanoemulsification as sample preparation. **Fuel**, v. 244, p. 352–358, 2019.

VIEIRA, S. et al. Evaluation of bromine and iodine content of milk whey proteins combining digestion by microwave-induced combustion and ICP-MS determination. **FOOD CHEMISTRY**, v. 190, p. 364–367, 2016.

WAECHTER, S. R. **Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras de sangue empregando sistemas de combustão e via úmida para determinação de Cl, Br e I por ICP-MS**. Dissertação de mestrado (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

WHEAL, M. S.; PALMER, L. T. Chloride analysis of botanical samples by ICP-OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 12, p. 1946–1952, 2010.

WICKBOLD, R. Neue Schnellmethode zur Halogenbestimmung in organischen Substanzen. **Angewandte Chemie**, v. 64, n. 5, p. 133–135, 1952.

ZLOTORZYNSKI, A. The Application of Microwave Radiation to Analytical and Environmental Chemistry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 43–76, 1995.