



**UFSM**

**Dissertação de Mestrado**

**DECOMPOSIÇÃO DE COQUE, RESÍDUO DE VÁCUO E PETRÓLEO  
EXTRAPESADO POR PIRODRÓLISE PARA A DETERMINAÇÃO DE  
CLORO**

---

**Fabiane Goldschmidt Antes**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS - Brasil**

**2007**

**DECOMPOSIÇÃO DE COQUE, RESÍDUO DE VÁCUO E PETRÓLEO  
EXTRAPESADO POR PIRODRÓLISE PARA A DETERMINAÇÃO DE  
CLORO**

---

por

**Fabiane Goldschmidt Antes**

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

Santa Maria, RS - Brasil

2007

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

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DECOMPOSIÇÃO DE COQUE, RESÍDUO DE VÁCUO E PETRÓLEO  
EXTRAPESADO POR PIRODRÓLISE PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO**

elaborada por

**Fabiane Goldschmidt Antes**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de

**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

Dr. Valderi Luiz Dressler - Orientador (UFSM-RS)

---

Dr. Mauro Korn (UNEB-BA)

---

Dr. Érico Marlon de Moraes Flores (UFSM-RS)

Santa Maria, 26 de outubro de 2007.

*Dedico este trabalho aos meus pais, **Ivo e Cecília**, a minha irmã **Marcele**, ao meu irmão **Régis** e ao meu marido **Juliano** por todo amor, carinho, paciência e compreensão.*

## **AGRADECIMENTOS**

---

---

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

Ao **Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS)**, pela concessão das amostras usadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, orientador, pela transmissão de conhecimentos, apoio e oportunidade de realizar este trabalho, além do exemplo profissional e amizade.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pelas valiosas sugestões e contribuições durante a elaboração deste trabalho e como banca examinadora e também pela amizade e exemplo profissional.

Ao Prof. Dr. **Mauro Korn**, pela participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **José Neri Gottfried Paniz**, pela amizade, suporte oferecido, incentivo e sugestões para melhoria deste trabalho.

À **Maria de Fátima Pereira dos Santos**, pela amizade e pelos valiosos conhecimentos transmitidos e apoio concedido a este trabalho.

À **Regina Célia Lourenço Guimarães**, pelo apoio concedido a este trabalho.

Aos colegas e amigos do **Setor de Química Industrial e Ambiental**, pela amizade, incentivo, contribuições e companheirismo demonstrados.

## SUMÁRIO

---

LISTA DE TABELAS.....	<i>ix</i>
LISTA DE FIGURAS.....	<i>xi</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	<i>xiv</i>
RESUMO.....	<i>xvi</i>
ABSTRACT.....	<i>xvii</i>
1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVO.....	20
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1 PETRÓLEO – ASPECTOS GERAIS.....	22
3.2 CONTAMINANTES DO PETRÓLEO.....	24
3.2.1 Problemas causados pela presença de cloro no petróleo.....	24
3.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS.....	26
3.3.1 Piroidrólise.....	27
3.3.1.1 Uso de piroidrólise para a decomposição de materiais inorgânicos e geológicos.....	31
3.3.1.2 Uso de piroidrólise para a decomposição de carvão.....	38
3.4.2 Outras técnicas de preparo de amostras.....	41
3.3.2.1 Decomposição em frasco de combustão com oxigênio (Schöniger).....	42
3.3.2.2 Decomposição em bomba de combustão com oxigênio.....	42
3.3.2.3 Combustão de Wickbold com chama hidrogênio- oxigênio.....	44
3.3.2.4 Decomposição em tubo de combustão.....	44
3.3.2.5 Decomposição por combustão iniciada por microondas.....	46
3.3.3 Decomposição por via úmida.....	47
3.4 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CLORO.....	47
3.4.1 Métodos clássicos.....	48
3.4.2 Métodos eletroanalíticos.....	49

3.4.2.1	Condutimetria.....	49
3.4.2.2	Coulometria.....	50
3.4.2.3	Potenciometria.....	51
3.4.3	Cromatografia de íons.....	51
3.4.4	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	52
3.4.5	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	55
3.5	METODOLOGIAS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO EM PETRÓLEO E PRODUTOS DE REFINO.....	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	62
4.2	REAGENTES.....	65
4.3	OUTROS MATERIAIS.....	66
4.4	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	67
4.4.1	Determinação do teor de água no petróleo.....	68
4.5	SISTEMA DE PIROIDRÓLISE.....	68
4.6	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA DECOMPOSIÇÃO DA AMOSTRA POR PIROIDRÓLISE.....	70
4.6.1	Avaliação da temperatura de liberação do cloro.....	70
4.6.2	Avaliação da solução absorvedora.....	71
4.6.3	Avaliação do tempo de aquecimento do reator.....	71
4.6.4	Avaliação da massa de amostra.....	71
4.6.5	Avaliação do uso de um auxiliar na liberação do cloro.....	71
4.6.6	Avaliação da necessidade da presença de vapor d'água para a liberação de cloro.....	72
4.6.7	Validação do procedimento de decomposição desenvolvido.....	72
4.7	RESUMO DO PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DESENVOLVIDO.....	72
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	74
5.1	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO ICP-MS COM CELA DE REAÇÃO.....	75
5.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NO PETRÓLEO EXTRA	

	<b>PESADO.....</b>	<b>77</b>
<b>5.3</b>	<b>OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE PIROIDRÓLISE.....</b>	<b>78</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Temperatura de liberação do cloro.....</b>	<b>80</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Massa de amostra.....</b>	<b>82</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Solução absorvedora.....</b>	<b>84</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Tempo de aquecimento do reator.....</b>	<b>87</b>
<b>5.3.5</b>	<b>Avaliação do uso de um auxiliar de oxidação.....</b>	<b>88</b>
<b>5.3.6</b>	<b>Avaliação da necessidade da presença de vapor d'água.....</b>	<b>93</b>
<b>5.3.7</b>	<b>Determinação de Cl por potenciometria, espectrofotometria e por cromatografia de íons.....</b>	<b>94</b>
<b>5.3.8</b>	<b>Decomposição de resíduo atmosférico.....</b>	<b>96</b>
<b>5.3.9</b>	<b>Condições estabelecidas para a decomposição de coque, resíduo de vácuo e atmosférico e petróleo extrapesado por piroidrólise e determinação de cloro por DRC-ICP-MS.....</b>	<b>96</b>
<b>5.3.10</b>	<b>Validação dos resultados.....</b>	<b>97</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>101</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>103</b>



## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.</b>	Classificação das técnicas de decomposição (adaptado de Knapp) <sup>11</sup> .	26
<b>Tabela 2.</b>	Condições operacionais do ICP-MS.	63
<b>Tabela 3.</b>	Limites de detecção obtidos para o <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> e para o <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> com o equipamento de ICP-MS operando no modo DRC e no modo <i>standard</i> .	77
<b>Tabela 4.</b>	Resultados obtidos para a determinação de Cl após decomposição de coque por piroidrólise, nas diferentes soluções absorvedoras, relacionados com o pH inicial e final das soluções. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.	86
<b>Tabela 5.</b>	Comparação dos resultados obtidos para a decomposição de coque por piroidrólise na presença e na ausência de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.	88
<b>Tabela 6.</b>	Comparação dos resultados obtidos para a decomposição de RV e petróleo extrapesado por piroidrólise na presença e na ausência de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.	89
<b>Tabela 7.</b>	Resultados obtidos para Cl no RV e no petróleo extrapesado após a decomposição por combustão iniciada por microondas. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.	89
<b>Tabela 8.</b>	Resultados obtidos para a determinação de Cl no petróleo e no RV após a decomposição por piroidrólise na presença de HNO <sub>3</sub> , utilizando NH <sub>4</sub> OH 750 mmol l <sup>-1</sup> como solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.	93
<b>Tabela 9.</b>	Resultados obtidos para Cl no coque, RV e petróleo após a decomposição por piroidrólise e pirólise. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.	94
<b>Tabela 10.</b>	Parâmetros de mérito do método proposto para a decomposição de Cl em coque, RV e petróleo extrapesado.	97
<b>Tabela 11.</b>	Parâmetros de mérito do método proposto para a determinação de Cl em coque, RV e petróleo extrapesado por DRC-ICP-MS após a decomposição por piroidrólise.	97
<b>Tabela 12.</b>	Validação do procedimento proposto com material de referência certificado. Concentração de Cl no CRM: 1380 ± 50 µg g <sup>-1</sup> .	98

- Tabela 13.** Comparação dos resultados obtidos para Cl nas amostras de coque, RV e petróleo extrapesado por piroidrólise e determinação por ICP-MS com os resultados obtidos através da decomposição por combustão iniciada por microondas e determinação por IC e com o método ASTM D 6470. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações. 98
- Tabela 14.** Resultados obtidos para a determinação de cloro em coque, resíduo de vácuo e atmosférico e petróleo extrapesado por DRC-ICP-MS após a decomposição por piroidrólise. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 4 determinações. 100

## LISTA DE FIGURAS

---

- Figura 1.** Sistema para a piroidrólise proposto por Warf *et al.*<sup>15</sup> A) água destilada; B) tubo de sílica; C) forno (1000 °C); D) plataforma de platina; E) tubo reator de platina; F) condensador; G) frasco coletor do condensado. 28
- Figura 2.** Sistema para a piroidrólise proposto por Whitehead e Thomas<sup>44</sup>. A) água deionizada; B) capilar; C) tubo de silicone; D) fluxômetro; E) nebulizador; F) rolha de politetrafluoretileno (PTFE); G) plataforma de alumina; H) tubo de combustão de alumina; I) tubo de vidro; J) bobina de aquecimento; L) descarte; M) frasco coletor (200 mL); N) forno com aquecimento eletrotérmico (1230 °C). 35
- Figura 3.** Sistema para a piroidrólise proposto por Langenauer e Krähenbühl<sup>48</sup>. A) manta de aquecimento; B) vapor d'água; C) gás de arraste (N<sub>2</sub>); D) forno móvel (1200 °C), E) plataforma de níquel e tubo de quartzo; F) condensador; G) solução de NaOH; H) sentido do movimento do forno. 36
- Figura 4.** Sistema de piroidrólise proposto por Dressler *et al.*<sup>57</sup> A) bomba de ar; B) fluxômetro; C) gerador de vapor d'água; D) dispositivo de aquecimento; E) coletor de água; F) adaptador; G) adaptador (silicone); H) tubo de quartzo (L = 15 cm, i.d. = 2 cm); I) plataforma de quartzo (L = 2 cm, largura = 1 cm, profundidade = 0,5 cm); J) condensador (tubo de PTFE, L = 50 cm, i.d. = 0,2 cm); L) banho de gelo; M) frasco de polipropileno graduado (15 ml); N) tubos de PTFE (L = 20 cm, i.d. = 0,5 cm); O) queimador. 40
- Figura 5.** Sistema usado por Taflick<sup>58</sup> para decomposição de amostra de suplemento mineral por piroidrólise. As letras de A a L, e N correspondem as mesmas partes descritas na Fig. 4. M é o coletor, formado por dois frascos unidos entre si por um tubo conector de polipropileno. 41
- Figura 6.** Sistema para a combustão de petróleo e derivados combinado com detector coulométrico para cloro e dois detectores ópticos para N e S (Adaptado de Stratesteffen)<sup>76</sup>. 46
- Figura 7.** a) nebulizador pneumático concêntrico; b) câmara de nebulização pneumática tipo ciclônica. 53
- Figura 8.** Vista da tocha e do plasma: 1) tubo externo; 2) tubo intermediário; 3) tubo injetor. Adaptada de <http://www.icp.tecmec.co.uk>, acessado em 24/09/2007. 53

- Figura 9.** Sistema para extração de sal segundo a norma ASTM D6470<sup>9</sup>. A: condensador; B: frasco de ebulição de 500 ml. 58
- Figura 10.** Esquema do sistema FIA usado para as determinações espectrofotométricas de Cl. A) amostra; B) bobina de reação (70 cm); C) carreador (água); L<sub>A</sub>) alça de amostragem (100 cm); R) reagente (solução de Hg(SCN)<sub>2</sub> 0,06% (m/v) + NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O 3% em HNO<sub>3</sub> 2 mol l<sup>-1</sup>; W) descarte. 64
- Figura 11.** Sistema de piroidrólise usado para decomposição de amostras de coque, petróleo extrapesado, RV e RAT: A) bomba; B) fluxômetro; C) conectores de PTFE; D) sistema para a geração do vapor d'água; E) frasco retentor de gotas d'água; F) reator de quartzo; G) suporte de quartzo; H) forno; I) frasco condensador; J) serpentina; L) frasco coletor. 67
- Figura 12.** Fotos dos suportes de quartzo utilizados para a introdução das amostras no tubo de reação: a) suporte sem amostra, b) suporte com amostra de resíduo de vácuo, c) suportes com amostra de petróleo. 70
- Figura 13.** Fluxograma mostrando as etapas seguidas durante o preparo das amostras de coque, petróleo, RV e RAT para a determinação de cloro. 73
- Figura 14.** Gráficos da otimização do RPq. a) <sup>35</sup>Cl; b) <sup>37</sup>Cl. RF: 1350 W, vazão do gás de nebulização: 1,15 l min<sup>-1</sup>, vazão da amostra: 1 ml min<sup>-1</sup>. 76
- Figura 15.** Foto do sistema de piroidrólise desenvolvido. No detalhe, é mostrado o forno aberto aquecido a cerca de 950 °C, durante uma decomposição. 79
- Figura 16.** Efeito da temperatura na liberação do Cl. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 13 minutos, solução absorvedora (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 mmol l<sup>-1</sup> e 150 mg de coque. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações. 81
- Figura 17.** Efeito da massa de amostra na decomposição do coque. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 13 minutos, solução absorvedora (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 mmol l<sup>-1</sup> e temperatura entre 950 e 1000 °C. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações. 83
- Figura 18.** Foto da saída do reator, onde pode ser observado o acúmulo de material não decomposto, na região escura do tubo de quartzo, entre o forno e o condensador. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 13 min; massa de amostra de 300 mg; temperatura entre 950 a 1000 °C. 84
- Figura 19.** Avaliação da solução absorvedora. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 13 minutos, massa de amostra de cerca de 200 mg e

- temperatura entre 950 e 1000 °C. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações. 85
- Figura 20.** Avaliação do tempo de aquecimento do reator. Condições de piroidrólise: solução absorvedora  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  50 mmol l<sup>-1</sup>, temperatura do reator entre 950 e 1000 °C e 150 mg de amostra. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações. 87
- Figura 21.** Foto do sistema de piroidrólise mostrando o detalhe da válvula para liberação dos compostos volatilizáveis em temperaturas inferiores a liberação do Cl. 90
- Figura 22.** Avaliação da decomposição do RV por piroidrólise usando  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{HNO}_3$  como auxiliares de oxidação. Condições de piroidrólise: solução absorvedora  $\text{NH}_4\text{OH}$  750 mmol l<sup>-1</sup>, tempo de reação de 10 minutos, temperatura do reator entre 950 e 1000 °C e cerca de 100 mg de amostra. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações. 92
- Figura 23.** Cromatograma obtido a partir de uma amostra de RV (diluída por um fator de 4 vezes) após a decomposição por piroidrólise. 95
- Figura 24.** Comparação entre os resultados obtidos para Cl no coque por piroidrólise DRC-ICP-MS e MIC-IC. O intervalo de confiança, calculado a partir da média e desvio padrão obtido por piroidrólise ( $n = 4$ ), ao nível de 95%, está compreendido entre as linhas em vermelho. 99
- Figura 25.** Comparação entre os resultados obtidos para Cl no RV por piroidrólise DRC-ICP-MS e MIC-IC. O intervalo de confiança, calculado a partir da média e desvio padrão obtido por piroidrólise ( $n = 4$ ), ao nível de 95%, está compreendido entre as linhas em vermelho. 99
- Figura 26.** Comparação entre os resultados obtidos para Cl no petróleo extrapesado por piroidrólise DRC-ICP-MS, MIC-IC e pela norma ASTM D 6470. O intervalo de confiança, calculado a partir da média e desvio padrão obtido por piroidrólise ( $n = 4$ ), ao nível de 95%, está compreendido entre as linhas em vermelho. 100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

API, *American Petroleum Institute*

ASTM, *American Society for Testing and Materials*

CENPES, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

CNTP, condições normais de temperatura e pressão

CRM, material de referência certificado, do inglês, *Certified Reference Material*

CV, vapor frio, do inglês, *cold vapor*

d.i., diâmetro interno

DRC, cela dinâmica de reação, do inglês, *dynamic reaction cell*

E, potencial do meio

E°, potencial padrão do eletrodo

ETV, vaporização eletrotérmica, do inglês, *electrothermal vaporization*

FIA, análise por injeção em fluxo, do inglês *flow injection analysis*

$\Delta G$ , variação da energia livre de Gibbs

$\Delta H$ , variação da entalpia

i, corrente elétrica

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

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

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

ID, diluição isotópica, do inglês, isotopic dilution

TIMS, espectrometria de massa com ionização térmica, do inglês, *thermal ionization mass spectrometry*

ISE, eletrodo íon seletivo, do inglês, *ion selective electrode*

LA, ablação com *laser*, do inglês, *laser ablation*

LD, limite de detecção

LQ, limite de quantificação

M<sup>+</sup>, íon monovalente

MIP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por microondas, do inglês, *microwave induced plasma optical emission spectrometry*

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

m/m, massa/massa

m/v, massa/volume

m/z, razão massa/carga

PTFE, politetrafluoretileno

P.A., puro para análise

Q, carga elétrica

RAT, resíduo da destilação a pressão atmosférica

RF, radiofrequência

RPa, parâmetro de rejeição a, do inglês, *rejection parameter a*

RPq, parâmetro de rejeição q, do inglês, *rejection parameter q*

RSD, desvio padrão relativo, do inglês, *relative standard deviation*

RV, resíduo da destilação a vácuo

t, tempo

t<sub>R</sub>, tempo de retenção

TMAH, hidróxido de tetrametilamônio, do inglês, *tetrametylammonium hydroxide*

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método para a determinação de cloro em coque de petróleo, resíduo de vácuo, resíduo atmosférico e petróleo extrapesado. Para tal, foi utilizada a técnica de piroidrólise, que consiste da pirólise da amostra em temperaturas de cerca de 1000 °C na presença de vapor d'água. A influência dos principais parâmetros envolvidos na reação de piroidrólise, como temperatura, tempo de reação, massa de amostra, necessidade do uso de acelerador e solução absorvedora foram investigados. Foi observado que, nas condições experimentais empregadas, resultados mais precisos (RSD < 10%) e exatos foram obtidos em temperaturas entre 950 e 1000 °C durante cerca de 10 minutos. O acelerador testado ( $V_2O_5$ ) não influenciou na liberação do cloro das amostras estudadas. Porém, para as amostras de petróleo extrapesado e resíduo de vácuo foi necessária a decomposição parcial da amostra previamente à piroidrólise. Esta etapa foi conduzida no próprio reator de piroidrólise. Para tanto, ácido nítrico foi usado, em temperatura inferior a da piroidrólise. As determinações de cloro foram feitas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, empregando célula dinâmica de reação para minimizar interferências devido a íons poliatômicos sobre  $^{35}Cl^+$ . Boa precisão (RSD < 8% para coque e < 12% para petróleo e resíduo) e exatidão (concordância com o valor certificado e/ou comparação com outro método) foram obtidas. O limite de quantificação do método para  $^{35}Cl^+$  foi de  $1,5 \mu g g^{-1}$  de cloro, usando 250 mg de amostra e uma diluição final para 20 ml. A frequência de determinação foi de 3 amostras  $h^{-1}$ . Desta forma, o método proposto foi adequado para a determinação de concentrações relativamente baixas de cloro em coque de petróleo, resíduo de vácuo e atmosférico e petróleo extrapesado. Além disso, o procedimento é rápido, pode ser facilmente usado em trabalhos de rotina e praticamente não gera resíduos tóxicos no laboratório.



## ABSTRACT

In this work, a method for chlorine determination in petroleum coke, vacuum and atmospheric residues and heavy petroleum was developed. The pyrohydrolysis sample decomposition method was used, which consists of sample pyrolysis at about 1000 °C in presence of water vapor. The influence of the main parameters on the pyrohydrolysis reaction, such as temperature, time of pyrohydrolysis, sample mass, presence of pyrohydrolysis reaction accelerator and chlorine absorption solution were studied. Best precision and accuracy were obtained by heating the sample for 10 min at temperatures in the range of 950 to 1000 °C. The accelerator investigated ( $V_2O_5$ ) did not influence on chlorine releasing from the investigated samples. However, the vacuum residue and heavy petroleum samples needed to be partially decomposed prior to the pyrohydrolysis step. This previous decomposition step was carried out in the own pyrohydrolysis reactor. Nitric acid and  $Mg(NO_3)_2$  were used for that purpose at temperature lower than that of pyrohydrolysis. Chlorine was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry using dynamic reaction cell in order to minimize molecular ions interference on chlorine, whereas the  $^{35}Cl^+$  signal was monitored. Good precision (RSD < 8% for petroleum coke and < 12% for the other samples) and accuracy (agreement with certified values and results obtained by other sample decomposition methods) were observed. The limit of quantification was  $1.5 \mu g g^{-1}$  of chlorine, while the sample mass was 250 mg and the final volume of the sample solution 20 ml. The sample throughput analysis was  $3 h^{-1}$ . It was concluded the developed method is suitable for the determination of relatively low chlorine concentrations in petroleum coke, vacuum and atmospheric residues and heavy petroleum. Additionally, the method is fast and can be easily used in routine work, while low amount of waste is produced in the laboratory.

## 1 INTRODUÇÃO

---

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos que compreendem desde o metano até compostos com peso molecular superior a 2000. A partir de seu processamento, conhecido como refino, são obtidos centenas de produtos como combustíveis, óleos lubrificantes, matérias-primas para a indústria de plásticos, fibras, borrachas e muitos outros.<sup>1</sup>

Além dos hidrocarbonetos, o petróleo também contém os chamados não-hidrocarbonetos, que compreendem os compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio, compostos metálicos e sais, principalmente de cloro. Estes compostos são responsáveis por características indesejáveis nos petróleos e em seus derivados.<sup>1</sup> Os sais causam problemas, principalmente no processo de refino. Durante o aquecimento do petróleo, na presença de vapor de água, os sais são hidrolisados, com a formação de HCl, o qual é corrosivo às tubulações. Além disso, a formação de depósitos salinos, tanto nos permutadores de calor das baterias de pré-aquecimento do petróleo e nos tubos dos fornos, como nas unidades de produção de coque prejudica o aquecimento do petróleo, o que leva à perda de eficiência térmica e maior consumo de óleo combustível, utilizado para manter o aquecimento dos fornos. Depósitos salinos também podem ser formados nas unidades de craqueamento catalítico, causando obstruções nas tubulações.<sup>2</sup>

Para que estes problemas sejam evitados, é necessário um processo de remoção de sal do petróleo. Isto é feito nas unidades dessalgadoras através de um processo de tratamento eletrostático, onde os sais são removidos, para concentrações inferiores a aproximadamente 30 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>3</sup> Em vista disso, é preciso conhecer a concentração de sal na carga que vai ser processada. Assim, é

necessária a determinação de concentrações relativamente baixas desta propriedade. Como o sal no petróleo está presente, principalmente, na forma de NaCl, os principais métodos analíticos utilizados baseiam na determinação de Cl.

Atualmente, porém, grande parte das reservas de petróleo que estão sendo exploradas produz petróleos diferentes daqueles que vinham sendo explorados em décadas passadas.<sup>4</sup> Estes petróleos caracterizam-se principalmente por apresentar maior quantidade de hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado.<sup>2</sup> Esta mudança nas características do produto acarretou em dificuldades, tanto para o seu refino como, também, para a sua caracterização físico-química, uma vez que a maioria dos métodos analíticos oficiais não é adequada para serem aplicados para petróleos pesados e extrapesados. Além disso, não existem metodologias adequadas para a determinação de Cl no resíduo da destilação a vácuo, no resíduo da destilação à pressão atmosférica e no coque.

A decomposição de amostras com elevado teor orgânico, como petróleo e derivados, para a determinação de Cl pelas técnicas clássicas de decomposição, como a decomposição com ácidos minerais, possui alguns problemas, como perdas do analito por volatilização, contaminação, entre outros.<sup>5</sup>

A técnica de decomposição de amostras por piroidrólise é utilizada, principalmente, para a decomposição de materiais inorgânicos para a determinação de não-metals como boro, enxofre e, principalmente, halogênios. Recentemente, passou também a ser empregada para a decomposição de carvão, cuja constituição é bastante semelhante ao coque de petróleo. Porém, apesar das dificuldades encontradas para a decomposição de coque, resíduo de vácuo (RV), resíduo atmosférico (RAT) e petróleo extrapesado, para a determinação de cloro, não há relatos na literatura sobre o emprego da piroidrólise para esta finalidade.

## **2 OBJETIVO**

---

Devido à importância de se conhecer a concentração de cloro no petróleo e em suas frações de refino e, também, devido às dificuldades relacionadas com o preparo destas amostras por métodos clássicos de decomposição, este trabalho teve por objetivo desenvolver um método simples para a decomposição de coque, resíduo de vácuo, resíduo atmosférico e petróleo extrapesado. Além disso, buscou-se fazer a determinação de cloro utilizando técnicas que proporcionassem os menores limites de detecção possíveis, adequados para a determinação de cloro no petróleo após o processo de remoção de sal.

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

---

*Na primeira parte desta revisão foram relacionados os principais aspectos referentes ao petróleo e suas frações de refino e foi dado ênfase aos problemas relacionados à presença de sais de Cl. Buscou-se ressaltar os problemas analíticos atualmente enfrentados pelas refinarias para a determinação de Cl e a importância do desenvolvimento de novas metodologias analíticas para a caracterização de petróleos com diferentes características. Na segunda parte, foram discutidos os aspectos relacionados à decomposição de amostras por pirolíse e outras técnicas, principalmente àquelas empregadas para a decomposição de petróleo. Na parte final, foram relacionadas as técnicas mais utilizadas para a determinação de Cl, destacando as que possibilitam a obtenção de menores limites de detecção.*

### 3.1 PETRÓLEO – ASPECTOS GERAIS

O petróleo é uma das matérias-primas mais consumidas na sociedade moderna. A palavra *petróleo* é derivada do latim “petra” e “oleum” e significa, literalmente, óleo da rocha.<sup>2</sup> Segundo a norma da *American Society for Testing and Materials*, ASTM D 4175<sup>6</sup>, o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, que podem incluir desde o metano até compostos de peso molecular superior a 2000, além de compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos. Sedimentos inorgânicos e água podem, também, estar presentes. Esta ampla faixa de peso molecular dos hidrocarbonetos resulta em pontos de ebulição que variam de -160 °C até temperaturas superiores a 1100 °C.<sup>2</sup>

De maneira geral, os hidrocarbonetos que constituem o petróleo podem ser classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos. O processo pelo qual o petróleo foi formado faz com que existam diferenças significativas entre as proporções destas classes. A quantidade relativa de cada classe de hidrocarbonetos faz com que os petróleos tenham diferentes características.<sup>1</sup> Uma destas características é a densidade relativa. Este parâmetro é definido como a massa específica do petróleo a uma dada temperatura e a massa específica de um padrão nesta mesma ou em outra temperatura. O conhecimento da densidade do petróleo é importante, pois está diretamente relacionada ao conteúdo de hidrocarbonetos de maior ou menor peso molecular. Na indústria do petróleo, a escala mais comum de densidade utilizada é a API (*American Petroleum Institute*), que é definida pela Eq. 1:

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

onde  $d_{15,6/15,6}$  é a densidade relativa do produto a 15,6/15,6 °C. De acordo com este parâmetro, são considerados extraleves os petróleos com °API maior que 40, leves os petróleos com °API entre 33 e 40, médios com °API entre 27 e 33, pesados os petróleos com °API menor que 27 e extrapesados os petróleos com °API entre 10 e 15. Petróleos com grau API menor do que 15 são considerados asfálticos.<sup>2</sup>

Para o aproveitamento dos seus diferentes constituintes, o petróleo passa por um processo chamado de refino. Entretanto, é necessário avaliar previamente as propriedades físicas e químicas do petróleo bruto e também a presença de substâncias indesejáveis, como sais de cloro e água, para verificar a viabilidade de

cada uma das várias etapas do refino.<sup>3</sup>

Então, se necessário, o petróleo passa então por um processo de remoção de sal, o qual é feito nas unidades de tratamento eletrostático. Esta etapa se faz necessária para evitar acúmulo de cloretos nas unidades de refino e nas frações obtidas durante este processo, como será discutido no item 3.2.1. As etapas seguintes compreendem os processos de destilação, primeiramente à pressão atmosférica e depois à vácuo, de onde são obtidas as frações básicas de refino. Estas frações podem compor diretamente um produto de petróleo, como a gasolina e o óleo diesel, ou servir de carga para outros processos.<sup>3</sup>

A destilação atmosférica é feita em temperaturas até cerca de 400 °C e nesta etapa são separados os hidrocarbonetos mais leves como butano, gasolina, nafta, querosene e gasóleo atmosférico. O material remanescente deste processo é o RAT. Para evitar o uso de temperaturas muito elevadas que poderiam levar à quebra de algumas moléculas de hidrocarbonetos, a destilação é então conduzida sob vácuo, a uma pressão entre 25 e 40 mmHg. Nesta etapa são obtidos o gasóleo de vácuo e o RV.<sup>3</sup>

Os produtos obtidos dos processos de destilação podem ser transformados em outros através de processos químicos, com ou sem o uso de catalisadores, a fim de se obter produtos mais leves do petróleo. Resumidamente, estes processos compreendem:

- i) craqueamento catalítico fluido – utiliza como carga gasóleo pesado ou RV;
- ii) coqueamento retardado – utiliza como carga o RV;
- iii) reforma catalítica – utiliza como carga a nafta de destilação.

Para melhorar a qualidade dos produtos obtidos, o processo de refino é complementado pelos processos de acabamento. Nesta etapa não ocorre nenhuma alteração física ou química nos hidrocarbonetos. O objetivo é fazer a remoção ou conversão dos contaminantes da carga, principalmente compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados ou metálicos. Esta etapa compreende a lavagem cáustica, o hidrotatamento, entre outros.<sup>3</sup>

A última fração do refino é o coque, produzido no processo de coqueamento retardado. O coque é caracterizado por apresentar alto conteúdo de carbono (90 a 95% m/m) e baixo conteúdo de minerais. Além disso, é insolúvel em solventes orgânicos. O coque é usado principalmente na metalurgia, para o aquecimento de

caldeiras industriais, na fabricação de eletrodos e na produção de produtos químicos. Os dois principais tipos de coque são o “coque verde” e o “coque calcinado”. O coque verde é o produto na forma como é obtido originalmente e pode apresentar, ainda, algumas moléculas contendo hidrogênio devido à carbonização incompleta. Para o caso de ser aproveitado na indústria de eletrodos o produto é calcinado a temperaturas entre 980 e 1315 °C.<sup>2</sup>

Uma característica verificada em várias regiões produtoras de petróleo é que os petróleos que estão sendo produzidos atualmente são petróleos cada vez mais pesados, ou seja, de °API mais baixo, e com maior concentração de compostos naftênicos e aromáticos. Isto implica em dificuldades no refino, uma vez que a maioria dos processos de refino estão otimizados para o processamento de petróleos leves.<sup>4</sup> Além disso, muitas metodologias analíticas usadas para a caracterização do petróleo bruto também não são adequadas para a análise deste tipo de óleo. Desta forma, há uma grande necessidade de desenvolvimento de novos métodos ou adaptação dos já disponíveis para a análise de petróleos pesados e extrapesados.

### **3.2 CONTAMINANTES DO PETRÓLEO**

Além dos hidrocarbonetos, o petróleo também contém compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio e compostos metálicos responsáveis por características indesejáveis nos derivados do petróleo.<sup>1</sup> Sais, em sua maior parte os de cloro, também estão presentes. Por suas características, estes sais causam problemas, principalmente no processo de refino do petróleo.

#### **3.2.1 Problemas causados pela presença de cloro no petróleo**

Em temperaturas a partir de 120 °C, o sal pode acumular sobre as superfícies metálicas das unidades de destilação formando uma espécie de filme sobre esta estrutura. Os sais de cloro, na presença de vapor d'água, sofrem hidrólise, levando a formação de HCl (reação 1 e 2), responsável pela corrosão observada nas torres de destilação.<sup>7,8</sup>





O HCl, na presença de O<sub>2</sub> ou SO<sub>2</sub>, reage com o Fe (presente na liga metálica das tubulações da torre de destilação) formando FeCl<sub>2</sub>. O FeCl<sub>2</sub> é, então, oxidado a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e libera Cl<sub>2</sub> que novamente irá atacar a base do metal, tornando o processo cíclico.<sup>7</sup> São particularmente atacados os sistemas de topo das torres de destilação do petróleo, onde a corrosão provoca a redução da espessura das paredes de tubulações, de vasos e torres e de tubos trocadores de calor deste sistema.

Outro problema é a formação de depósitos salinos, tanto nos permutadores de calor das baterias de pré-aquecimento do petróleo e nos tubos dos fornos, como nas unidades de produção de coque. Estes depósitos prejudicam o aquecimento do petróleo, o que se traduz em perda de eficiência térmica e maior consumo de óleo combustível utilizado para manter o aquecimento dos fornos. Formações de depósitos salinos também são verificados nas unidades de craqueamento catalítico, causando obstruções.<sup>2</sup>

Por isso, antes do refino, o petróleo passa pelo processo de dessalgação, a fim de reduzir a concentração de sal, expresso como teor de NaCl, para valores inferiores a 30 mg kg<sup>-1</sup>. Isto é feito nas unidades dessalgadoras através do processo de tratamento eletrostático, onde são removidos o sal e a água.<sup>3</sup>

O teor de sal presente no petróleo varia bastante e é decorrente do processo de produção e das características do petróleo bruto. Na presença de água formam-se emulsões estáveis do tipo água-óleo. O sal fica dissolvido na água emulsificada no petróleo e, portanto, a remoção de água garante também a remoção parcial do sal.<sup>2</sup>

A maior parte do sal presente no petróleo corresponde a sais de Cl, principalmente NaCl. Assim, a quantificação de sal é feita através da determinação de Cl, na forma de cloreto e a concentração expressa como NaCl.<sup>9,10</sup> Para tal, são necessários métodos que permitam a determinação de baixas concentrações de Cl no petróleo bruto e nas frações do processo de refino.

Atualmente, não existem metodologias oficiais disponíveis para a determinação de sal no RAT, RV e no coque. Além disso, os métodos usados para a determinação de sal em petróleos leves não são adequados para serem aplicados a petróleos mais pesados.

### 3.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS

A seqüência analítica, a qual compreende: amostragem representativa, manipulação e preparo da amostra evitando perdas do analito ou contaminação, medição exata e precisa e processamento dos dados de maneira que a informação obtida (resultados) seja confiável deve ser seguida para obtenção de informações analíticas de qualidade. Em se tratando de petróleo e suas frações, o preparo da amostra possui alguns desafios a mais, pois além da decomposição ser difícil, estas substâncias contêm compostos tóxicos.<sup>5</sup>

As técnicas de decomposição de amostras orgânicas podem ser classificadas, de maneira geral, em dois grupos: decomposição por via úmida e técnicas de combustão. Na Tabela 1 está apresentada uma classificação bastante aceita para a classificação das diferentes técnicas de decomposição.<sup>11</sup>

**Tabela 1.** Classificação das técnicas de decomposição (adaptado de Knapp).<sup>11</sup>

<b>Combustão</b>	<b>Decomposição por via úmida</b>
<i>Sistemas abertos</i>	<i>Sistemas abertos</i>
Decomposição em forno tipo mufla	Aquecimento convencional
Decomposição em baixas temperaturas	Aquecimento com microondas
Combustão de Wickbold	
<i>Sistemas fechados</i>	<i>Sistemas fechados</i>
Bomba de combustão	Aquecimento convencional
Combustão em frasco com oxigênio	Aquecimento com microondas
Combustão induzida por microondas	
<i>Combustão em sistema dinâmico</i>	<i>Sistemas em fluxo</i>
Trace-o-mat	Aquecimento convencional
	Aquecimento com microondas

A escolha da técnica mais adequada deve levar em consideração também a forma química do analito em questão e as suas características, a fim de se evitar perdas por volatilização.<sup>5</sup> Quanto à determinação de halogênios, o tipo de amostra e a volatilidade dos analitos são os fatores determinantes na escolha da técnica de

decomposição. Em alguns casos, esta etapa pode ser bastante morosa. No caso dos halogênios, a conversão dos compostos de F, Cl, Br e I em uma forma conveniente para a sua quantificação sempre foi considerada uma das etapas mais críticas e difíceis da sequência analítica.<sup>12</sup> Isto porque em meio ácido, forma mais comumente empregada para decompor amostras, estes elementos formam ácidos voláteis, podendo ser perdidos. Para tanto, as técnicas que garantem os melhores resultados são as técnicas de combustão, pois permitem que soluções de pH neutro ou levemente alcalino possam ser usadas para a absorção dos analitos.<sup>13</sup> Neste sentido, a piroidrólise, bastante utilizada para a decomposição de amostras inorgânicas, vem sendo estudada como uma técnica alternativa, de baixo custo e relativamente rápida, também para a decomposição de combustíveis fósseis para a determinação de halogênios.<sup>14</sup>

### 3.3.1 Piroidrólise

Na década de 1940 havia um grande interesse em desenvolver um método rápido e que proporcionasse exatidão e precisão para a determinação de fluoreto. Durante o Projeto Manhattan (1942-1945) o fluoreto era utilizado para o enriquecimento de urânio, a partir do UF<sub>6</sub>.<sup>15</sup> Em função disso, diferentes trabalhos, baseados em procedimentos de combustão da amostra foram desenvolvidos. Domange<sup>16</sup> desenvolveu estudos termodinâmicos a fim de elucidar as constantes de equilíbrio envolvidas nas reações de hidrólise de fluoretos de metais pesados e terras raras, em diferentes temperaturas. Nestes estudos, determinou a constante de equilíbrio da reação de hidrólise do fluoreto de urânio, na faixa entre 200 e 500 °C, conforme mostrado na reação 3.

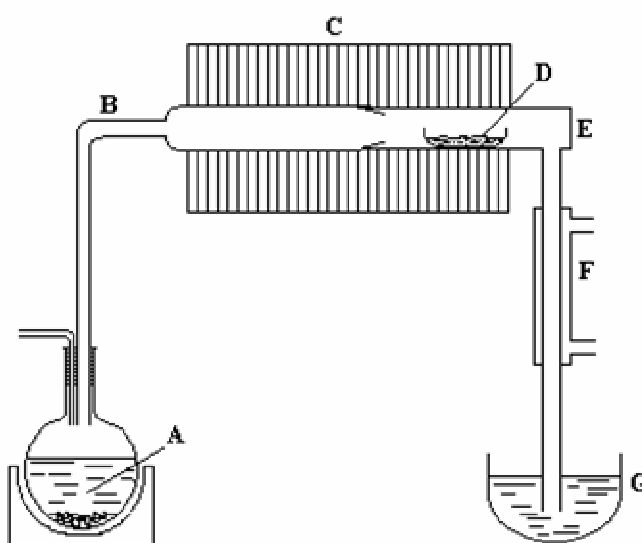


Neste estudo, foi concluído que as altas temperaturas favorecem a formação dos produtos de hidrólise e que, a partir dos estudos termodinâmicos, a reação de hidrólise, a altas temperaturas, poderia ser expressa de acordo com a reação 4.



onde M é um elemento metálico.

Estas reações passaram a ser adotadas na química analítica e foram denominadas, por Warf *et al.*<sup>15</sup>, em 1954, de piroidrólise. No trabalho de Warf *et al.*<sup>15</sup>, o sistema desenvolvido, que está mostrado na Fig. 1, foi avaliado para o preparo da amostra para a determinação, principalmente, de flúor. Porém, também foram feitos estudos para cloro e bromo. O método consistiu, basicamente, na passagem de vapor de água sobre uma plataforma de platina contendo a amostra (D), aquecida a cerca de 1000 °C, em um tubo de platina (E), seguida pela condensação e titulação do ácido fluorídrico produzido.

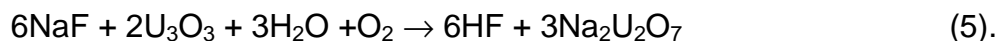


**Figura 1.** Sistema para a piroidrólise proposto por Warf *et al.*<sup>15</sup> A) água destilada; B) tubo de sílica; C) forno (1000 °C); D) plataforma de platina; E) tubo reator de platina; F) condensador; G) frasco coletor do condensado.

A cinética de liberação de flúor de vários haletos foi avaliada. Os autores classificaram os haletos em dois grupos, de acordo com o mecanismo de liberação do flúor:

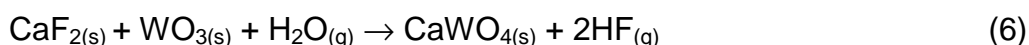
- (i) O primeiro grupo inclui os compostos facilmente piroidrolisáveis, tais como  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{UF}_4$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{VF}_3$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{ZrOF}_2$  e fluoretos do grupo das terras raras. Estes compostos são liberados quantitativamente em poucos minutos de aquecimento a 1000 °C.
- (ii) O segundo grupo inclui os fluoretos dos metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e berílio. Estes compostos não são quantitativamente liberados, além de a reação ser lenta. Uma verificação importante feita pelos autores

foi que alguns fluoretos eram liberados mais rapidamente na presença de  $U_3O_8$ . O óxido passou a ser designado como “acelerador”. A reação (5) foi sugerida para explicar o mecanismo de liberação do flúor.



A liberação de cloro e bromo também foi avaliada com este mesmo sistema, na presença do acelerador, porém, os resultados não foram tão bons quanto aos obtidos para flúor. Os autores concluíram que mais estudos seriam necessários para esses elementos. No entanto, foi possível perceber que estes elementos precisavam de uma temperatura mais elevada para serem liberados, diferente do flúor que, no caso de vários sais, era liberado em temperaturas entre 700 e 800 °C.<sup>15</sup> Outros óxidos foram estudados, entre eles  $V_2O_5$  e o  $WO_3$  e, também, mostraram aumento na velocidade de liberação do flúor. Estes estudos levaram a conclusão de que somente oxi-ácidos atuam como aceleradores.<sup>17</sup>

Em trabalho recente, Ponikvar e Liebman<sup>18</sup> estudaram a termodinâmica das reações de piroidrólise, na presença de aceleradores. Foi comprovado que, por exemplo, a reação de liberação do flúor (reação 6), na presença de  $WO_3$



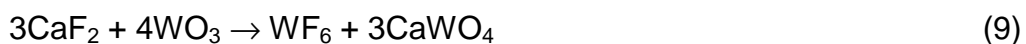
possui entalpia ( $\Delta H$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) positiva nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP, 0 °C e 1 atm), sendo, portanto, termodinamicamente desfavorável nestas condições. Entretanto, em temperaturas mais elevadas (acima de 700 °C), a reação é termodinamicamente favorável. Neste trabalho foi verificado que o principal fator que contribui para a espontaneidade da reação, além da temperatura, é a entropia do sistema, pois, como pode ser visto na reação (6), para cada molécula na fase gasosa presente nos reagentes são formadas duas moléculas na fase gasosa nos produtos.

Em materiais com elevadas concentrações de compostos de flúor bastante refratários, como fluorita e fluorapatita, o uso de um oxi-ácido é necessário para promover a liberação quantitativa de flúor. No entanto, diferentes mecanismos são propostos para estas reações. Segundo Conrad e Browlee<sup>19</sup>, as reações com  $MoO_3$

ou  $\text{WO}_3$ , por exemplo, resultam na formação de fluoretos ou oxifluoretos (reação 8), em uma reação incompleta. Estes fluoretos e oxifluoretos são muito voláteis em temperaturas elevadas e são liberados na presença de vapor d'água.



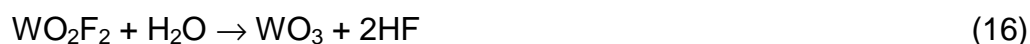
Geng *et al.*<sup>20</sup> fizeram, recentemente, um novo estudo sobre os mecanismos envolvidos nesta reação, conduzida sob fluxo de oxigênio, em um forno a 850 °C. Os produtos foram coletados em água (solução absorvedora). O resíduo remanescente no forno foi analisado por difração de raios-X e o flúor determinado na solução absorvedora. Foi verificado que a quantidade de flúor encontrado na água é aproximadamente igual a quantidade estequiométrica de flúor no  $\text{CaF}_2$ , inicialmente colocado no forno. Assim, foi possível concluir que a reação entre  $\text{CaF}_2$  e  $\text{WO}_3$  procede de acordo com a reação 9, e não de acordo com a reação 8, como até então era aceito.



Neste trabalho foi feito também um estudo para avaliar o efeito da presença de Sn metálico e a sua possível contribuição na liberação de flúor de carvão. Quando Sn foi adicionado, foi verificada a formação de  $\text{SnWO}_4$  no resíduo remanescente no forno. Assim, os autores sugerem que outras reações (11 a 13) também podem ocorrer paralelamente a reação 9, aumentando a velocidade de liberação de flúor do carvão.



Quando em contato com vapor de água,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{SnF}_2$  e os oxifluoretos são hidrolizados de acordo com as reações (14 a 17).



De acordo com o elemento a ser determinado, os produtos da piroidrólise

podem ser condensados e recolhidos ou condensados e absorvidos em uma solução, geralmente de pH básico. Inicialmente, o método se mostrou adequado para a separação de halogênios, enxofre e boro, principalmente de matrizes inorgânicas, possibilitando a sua posterior determinação.<sup>21</sup> Mais tarde, passou também a ser estudado para a decomposição de outros materiais, como amostras biológicas e carvão.

### **3.3.1.1 Uso de piroidrólise para a decomposição de materiais inorgânicos e geológicos**

A piroidrólise é uma técnica muito adequada para a decomposição de materiais inorgânicos. Após seu desenvolvimento, durante as décadas de 1950 e 1960, a técnica continuou sendo bastante usada, principalmente, para a decomposição de materiais contendo flúor, como compostos de urânio e outros minerais<sup>22,23</sup>, tanto em amostras com alta concentração de flúor como em materiais com concentração mais baixa<sup>17,24</sup>. Banks *et al.*<sup>25</sup> estudaram o uso de diferentes aceleradores para a liberação de flúor de fluoretos de escândio, ítrio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio, utilizando o sistema proposto por Warf<sup>15</sup>. Com este trabalho foi verificado que a cinética de liberação de flúor é diferente para cada um dos sais. O maior tempo para a completa liberação foi verificado para  $\text{LaF}_3$ , sendo que o uso de acelerador, neste caso  $\text{U}_3\text{O}_8$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , reduziu em, pelo menos, 50% o tempo de piroidrólise.

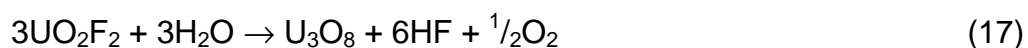
Schumb e Radimer<sup>26</sup> propuseram um sistema para a combustão de fluorcarbonos, utilizando um tubo de níquel, e posterior determinação de flúor. Apesar de vapor de água ter sido utilizado, juntamente com oxigênio, os autores não se referiram ao sistema como piroidrólise. A amostra era colocada em um suporte dentro do tubo e este aquecido eletrotermicamente a 1100 °C. Os autores utilizaram uma solução neutra como solução absorvedora e a determinação de flúor foi feita por colorimetria, utilizando sulfato de titânio, ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. As amostras estudadas, todas de fluorcarbonos voláteis, possuíam altas concentrações de flúor, entre 20 e 80% (m/m). O método foi avaliado através de ensaios de recuperação do analito, sendo as mesmas satisfatórias.

Milner<sup>27</sup> fez algumas adaptações no sistema proposto por Schumb e Radimer<sup>26</sup> utilizando um tubo de platina aquecido a 900 °C, para a decomposição de fluorcarbonos. Água foi utilizada como solução absorvedora do HF formado na reação de piroidrólise. Peters *et al.*<sup>28</sup> propuseram um sistema semelhante, no entanto, apenas para a combustão da amostra, sem a passagem de vapor de água. O sistema foi aplicado para amostras de óleos lubrificantes e outros derivados de petróleo, com alto teor de cloro e enxofre. Os autores utilizaram H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como solução absorvedora para enxofre e solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como solução absorvedora para cloro. A determinação dos elementos foi feita por titrimetria.

A fim de tornar o sistema de piroidrólise mais seguro, White *et al.*<sup>29</sup> modificaram o sistema proposto por Peters *et al.*<sup>28</sup> usando uma cela de quartzo com aquecimento e resfriamento automatizado. Utilizando as mesmas soluções absorvedoras usadas por Peters *et al.*<sup>28</sup>, os autores também determinaram halogênios e enxofre em derivados de petróleo.

Susano *et al.*<sup>30</sup> desenvolveram um sistema de menor custo, durável, de fácil manipulação e compacto, substituindo o tubo de platina por um tubo de níquel. O sistema também foi avaliado para a determinação de flúor, cloro e bromo com resultados satisfatórios.

Hibbits<sup>31</sup> avaliou as reações envolvidas na decomposição de fluoreto de urânio e tetrafluoreto de urânio por piroidrólise. As reações sugeridas foram descritas de acordo com as reações 17 e 18.



De acordo com estas reações, pode-se observar a presença de O<sub>2</sub> na reação 18. Isto evidencia a importância do O<sub>2</sub> para a decomposição de alguns sais. Mais tarde, em 1983, Iwasaki e Ishikawa<sup>32</sup> voltaram a estudar estas reações e verificaram que a piroidrólise do UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> acontece em temperaturas mais elevadas, cerca de 500 °C, em relação ao UF<sub>4</sub>, que é decomposto entre 350 a 400 °C.

Powell e Menis<sup>33</sup> utilizaram um tubo de sílica fundida, aquecido entre 825 e 1000 °C. A piroidrólise para a separação de flúor de materiais inorgânicos sólidos, líquidos e suspensões foi estudada, utilizando U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e WO<sub>3</sub> como aceleradores, na presença e na ausência de vapor de água, sob fluxo de O<sub>2</sub>. Foi verificado que a



presença de vapor d'água é necessária para a recuperação quantitativa de flúor. Em relação aos aceleradores avaliados, foi verificado que resultados semelhantes são obtidos. Porém, com o uso de  $U_3O_8$ , temperatura de 1000 °C é necessária para a liberação de flúor, enquanto na presença de  $WO_3$ , aquecimento a 825 °C é suficiente.

Utilizando um sistema similar ao proposto por Susano *et al.*<sup>30</sup>, Gahler e Porter<sup>34</sup> fizeram a decomposição de liga de titânio para a posterior determinação de cloreto, utilizando entre 1 e 5 g de amostra. Temperatura mínima de 900 °C foi necessária para a liberação de cloro e, para garantir recuperação quantitativa, a temperatura de 1000 °C foi estabelecida. Não foi utilizado acelerador e o tempo total para a decomposição foi de 45 minutos. Outra observação feita foi que 93% do cloro são liberados nos 15 minutos iniciais de aquecimento e 6% durante os próximos 15 minutos. O uso de tubo de quartzo também foi estudado e os resultados foram muito semelhantes aos obtidos com o tubo de níquel.

Cadwell<sup>35</sup> determinou cloreto em vidro por titulação com nitrato de mercúrio após decomposição da amostra por piroidrólise, a 1000 °C. O sistema que foi utilizado é semelhante ao sistema utilizado por Warf *et al.*<sup>15</sup> Trióxido de urânio foi usado como acelerador. O método foi validado através da determinação de Cl em amostras de concentração conhecida de Cl e as recuperações foram em torno de 100%.

A piroidrólise mostrou-se uma técnica muito efetiva para a decomposição de amostras geológicas tais como rochas e outros minerais, principalmente para a determinação de flúor, como foi reportado em diferentes trabalhos<sup>36-39</sup>. Nos trabalhos de Newman<sup>36</sup> e de Clements *et al.*<sup>37</sup> é destacado o uso preferencial do  $V_2O_5$ , como acelerador, em relação a outros óxidos. O ponto de fusão do  $V_2O_5$  é 670 °C e, portanto, está na forma líquida durante a piroidrólise, geralmente conduzida em temperaturas em torno de 1000 °C. Assim ocorre uma maior interação entre o reagente e a amostra, facilitando a reação e, conseqüentemente, a liberação do analito.<sup>40</sup>

Uma das limitações para o uso do  $V_2O_5$  nos primeiros trabalhos com piroidrólise foi que, como a determinação de flúor era feita por titulação com base do ácido fluorídrico formado, a presença de vanádio na solução condensada interferia nos resultados, levando a um maior consumo do titulante<sup>15,25</sup>. Nos trabalhos de Newman<sup>36</sup> e de Clements *et al.*<sup>37</sup>, a determinação de flúor foi feita por titulação

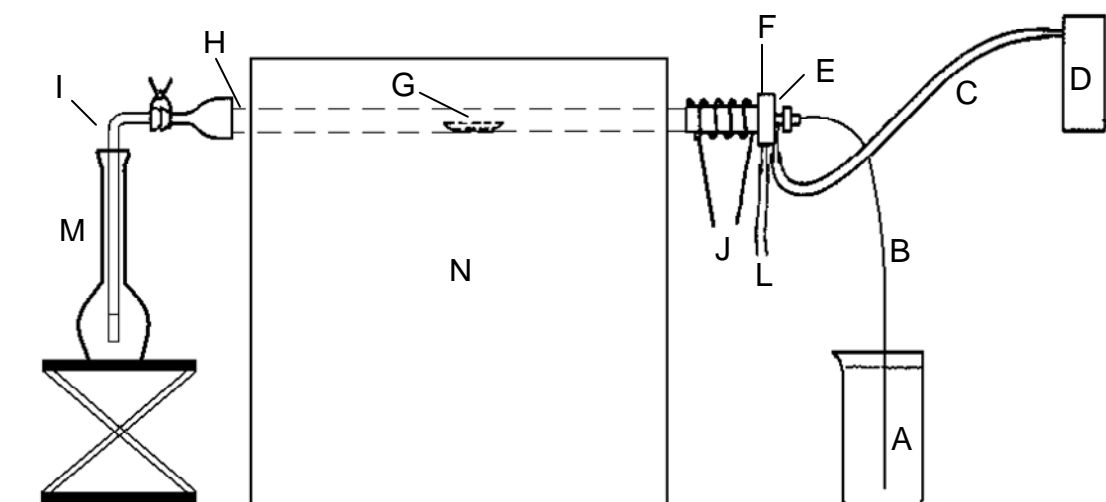
colorimétrica do flúor com nitrato de tório e, desta forma, não houve interferência pela presença de vanádio no condensado.

Após a técnica ter se firmado para a decomposição de amostras e posterior determinação de flúor, vários estudos também foram feitos tendo por objetivo a determinação de cloro, bromo e iodo. Farzaneh e Troll<sup>41</sup> estudaram o emprego de piroidrólise para a determinação de cloro em silicatos e não-silicatos minerais e rochas. A amostra foi misturada, na proporção de 1:1, com sílica fundida. A adição de sílica foi necessária para que ocorresse a formação de  $\text{SiCl}_4$  também nos minerais sem sílica, a fim de que esta pudesse ser hidrolisada a HCl e posteriormente coletada em uma solução de NaOH. Apenas 10 minutos, a 1200 °C, foram necessários para a recuperação quantitativa de cloro.

Keenan *et al.*<sup>42</sup> determinaram flúor, cloro e enxofre em amostras geológicas empregando piroidrólise para a decomposição da amostra e cromatografia de íons (IC) para a separação e detecção. Uma mistura de ferro metálico, estanho metálico e  $\text{V}_2\text{O}_5$  foi usada como acelerador. Os mesmos analitos também foram determinados por Elinson *et al.*<sup>43</sup> em vidro, utilizando NaOH como solução absorvedora. A influência da massa de amostra, a temperatura e o acelerador mais adequado para a completa volatilização dos três elementos simultaneamente foi avaliada. Foi concluído que, entre 0,1 e 0,5 g de amostra, não havia diferença significativa na liberação dos elementos a 1100 °C. Diferentes aceleradores foram avaliados e os melhores resultados foram verificados quando óxido de alumínio foi utilizado.

Embora a configuração básica do sistema para a piroidrólise inicialmente proposto por Warf *et al.*<sup>15</sup> tenha sido mantida, ao longo dos anos pequenas modificações foram sendo feitas por diferentes pesquisadores, buscando melhorar o seu desempenho. Whitehead e Thomas<sup>44</sup> propuseram o uso de um nebulizador, de um espectrômetro de absorção atômica, para transferir água para o tubo de combustão, ao invés de um gerador de vapor. O fino aerosol gerado pelo nebulizador é instantaneamente convertido a vapor no interior do tubo de reação. O sistema, que pode ser visto na Fig. 2, foi utilizado para a determinação de flúor e cloro em diferentes silicatos. A amostra foi misturada com o acelerador,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , na proporção de 1:6, colocada sobre um suporte (plataforma) de cerâmica e em seguida introduzida no centro do forno. Uma solução absorvedora de NaOH foi utilizada e 15 minutos foram necessários para a liberação quantitativa dos dois elementos, embora o flúor ter sido liberado quantitativamente em apenas 5 minutos.

Os autores observaram que, em função de ter sido utilizado um tubo de vidro (Fig. 2, I), conectado ao final do tubo de combustão (Fig. 2, H), e a altura do frasco coletor (Fig. 2, M) não foi necessário o uso de um condensador. Flúor foi determinado por potenciometria, com eletrodo íon-seletivo (ISE) para flúor, e cloro foi determinado pelo método colorimétrico, com tiocianato de mercúrio.



**Figura 2.** Sistema para a piroidrólise proposto por Whitehead e Thomas<sup>44</sup>. A) água deionizada; B) capilar; C) tubo de silicone; D) fluxômetro; E) nebulizador; F) rolha de politetrafluoretileno (PTFE); G) plataforma de alumina; H) tubo de combustão de alumina; I) tubo de vidro; J) bobina de aquecimento; L) descartê; M) frasco coletor (200 ml); N) forno com aquecimento eletrotérmico (1230 °C).

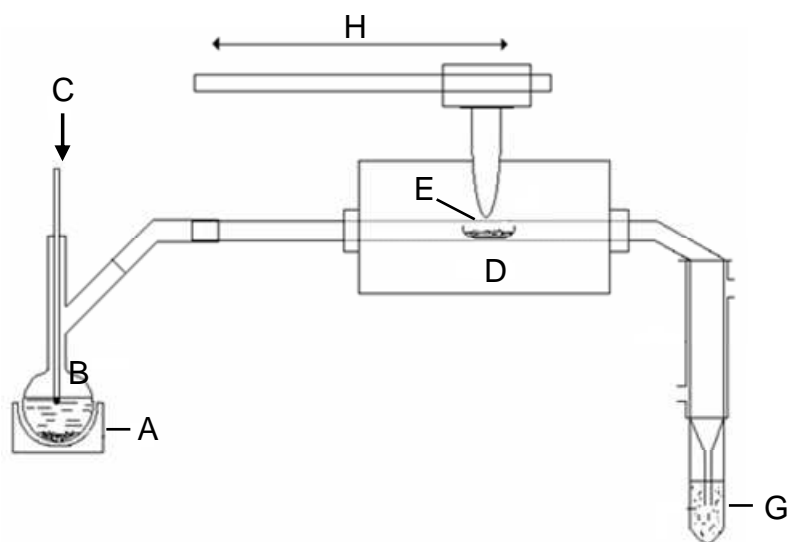
O mesmo sistema proposto por Whitehead and Thomas<sup>44</sup> (Fig. 2) foi usado, mais tarde, por Rae e Malik<sup>45</sup> para a determinação de iodo em amostras geológicas. Neste trabalho também é destacado o melhor desempenho do  $V_2O_5$  como acelerador, em relação a outros óxidos. A temperatura foi fixada em 1060 °C, durante 15 minutos. Desta forma, a recuperação de iodo em materiais de referência certificados (CRM), foi quantitativa. Três diferentes soluções absorvedoras foram avaliadas:  $Na_2CO_3$  0,05 mol L<sup>-1</sup>, NaOH 0,05 mol L<sup>-1</sup> e água deionizada, sendo que com a solução de NaOH foram obtidos melhores resultados.

Rice<sup>46</sup> propôs um sistema para piroidrólise empregando um forno com aquecimento eletrotérmico, a 1170 °C, e posterior determinação de cloro e flúor em amostras geológicas por ISE. Solução de  $KH_2PO_4$  tamponada a pH 6,5 foi utilizada como solução absorvedora. Uma mistura de sílica gel,  $WO_3$  e  $KH_2PO_4$ , na proporção

7:2:1, foi usada para facilitar a liberação dos elementos. Neste trabalho, o  $\text{WO}_3$  é descrito como catalisador e não como acelerador. As recuperações para flúor foram em torno de 100%. No entanto, os resultados para cloro em carvão não foram satisfatórios, o que foi atribuído à presença de espécies interferentes na determinação de cloreto por ISE. Os limites de detecção obtidos para fluoreto e cloreto foram de 10 e  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

Evseeva *et al.*<sup>47</sup> determinaram cloro e flúor por IC após a liberação dos elementos de amostras de tântalo metálico, óxido de urânio e plutônio por piroidrólise. A piroidrólise foi conduzida a temperaturas entre 1100 e 1200 °C, para massa de amostra entre 0,2 e 2 g, durante 30 minutos. O condensado foi coletado em água deionizada.

A piroidrólise foi utilizada por Langenauer e Krähenbühl<sup>48</sup> para a decomposição de materiais de referência geológicos para a posterior determinação de flúor, cloro, bromo e iodo. As amostras foram cominuídas, misturadas com  $\text{V}_2\text{O}_5$ , na proporção de 1:1, transferidas para uma plataforma de níquel, a qual foi introduzida no tubo reacional de quartzo. Um forno móvel (Fig. 3), aquecido a 1200 °C foi utilizado.



**Figura 3.** Sistema para a piroidrólise proposto por Langenauer e Krähenbühl<sup>48</sup>. A) manta de aquecimento; B) vapor d'água; C) gás de arraste ( $\text{N}_2$ ); D) forno móvel (1200 °C), E) plataforma de níquel e tubo de quartzo; F) condensador; G) solução de NaOH; H) sentido do movimento do forno.

O tempo reacional necessário foi de 10 minutos. Nitrogênio, a uma vazão de  $80 \text{ ml min}^{-1}$ , foi utilizado para carrear o vapor de água, bem como os compostos

voláteis formados, que por sua vez foram condensados e absorvidos em uma solução de NaOH. Os resultados obtidos, para todos os elementos estudados, foram concordantes com os valores certificados.

O sistema de piroidrólise mostrado na Fig. 3 foi usado pelos mesmos autores para liberação de flúor e iodo de CRMs biológicos.<sup>49</sup> Nitrogênio foi usado como gás carreador, sendo primeiramente saturado com vapor de água. Cerca de 80 mg de amostra foi misturada com 250 mg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em uma plataforma de níquel, a qual foi colocada no interior do tubo de reação de quartzo. A parte do tubo após a plataforma de níquel, no sentido do fluxo do nitrogênio, foi preenchida com lã de quartzo para reter partículas não completamente oxidadas. Flúor e iodo não foram simultaneamente absorvidos e determinados. O iodo foi absorvido em solução de ácido nítrico 8% saturada com nitrato de prata e determinado por ativação neutrônica radioquímica. Em uma outra etapa, foi utilizada uma solução de NaOH 2,8 mol l<sup>-1</sup> para a absorção de flúor, que foi determinado potenciométricamente com ISE. Os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados.

Aos poucos, a piroidrólise foi sendo estabelecida como uma técnica adequada, não só para a decomposição de amostras inorgânicas, mas também para amostras biológicas, principalmente por ser relativamente rápida e barata, em relação a outras técnicas utilizadas para o preparo de amostras para a determinação de halogênios. Schnetger e Maramatsu<sup>12</sup> utilizaram a piroidrólise para o preparo de amostras biológicas e geológicas para a determinação de halogênios, com especial interesse em iodo. Um sistema simples para a piroidrólise foi usado, compreendido por um sistema para geração do vapor de água, no qual O<sub>2</sub> foi introduzido para carrear o vapor em direção ao tubo de quartzo, dentro do qual é colocada a plataforma, também de quartzo, contendo a amostra. O tubo é aquecido, por um aquecedor eletrotérmico, a 1100 °C. Os gases gerados são condensados e absorvidos em uma solução básica. Bromo e iodo foram determinados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e cloro e flúor por cromatografia. Soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foram avaliadas para a absorção dos analitos. Não houve diferenças significativas quanto à recuperação de bromo, cloro e flúor para as diferentes soluções absorvedoras. No entanto, iodo pode formar iodeto ou iodato durante a piroidrólise e é sabido que estas espécies têm respostas diferentes nas medidas por ICP-MS, porque a presença de ácidos afeta a volatilidade destas espécies em diferentes extensões.

Por isso, foi utilizada uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , que é redutora e previne a formação de iodato. Foi verificado que, para estas amostras, a liberação de iodo foi possível sem o uso de acelerador. Isto foi explicado pela maior volatilidade deste elemento, em relação aos demais. No entanto, como todos eram simultaneamente analisados,  $\text{V}_2\text{O}_5$  foi adicionado à amostra, na proporção de 1:1.

### 3.3.1.2 Uso de piroidrólise para decomposição de carvão

Poucos estudos foram publicados com relação à determinação de halogênios em combustíveis fósseis, o que certamente está relacionado com as dificuldades analíticas no preparo da amostra para a determinação destes analitos.<sup>12,14</sup> A partir da década de 1980, alguns trabalhos têm demonstrado a aplicabilidade da piroidrólise na análise de carvão. Gao *et al.*<sup>50</sup> determinaram flúor em carvão e destacaram a simplicidade e rapidez da técnica, além do bom desempenho, principalmente se comparada ao método ASTM D 3701-96, baseado na combustão em frasco pressurizado com oxigênio, o qual não é adequado para carvão com alto teor de cinzas. Cerca de 0,5 g de carvão foi pesado sobre uma plataforma de quartzo, e inserida no tubo reacional de quartzo, o qual foi aquecido a 1100 °C. Os produtos formados foram condensados e coletados diretamente em um frasco volumétrico, a vazão de 3 ml min<sup>-1</sup>, durante 30 minutos, sem a necessidade de utilizar uma solução absorvedora. O uso de acelerador também não foi necessário. Flúor foi medido potenciometricamente, com ISE. A exatidão do método foi avaliada por comparação dos resultados CRM de rocha sedimentar, em vista da indisponibilidade de CRMs de carvão. Os resultados foram concordantes com os valores certificados.

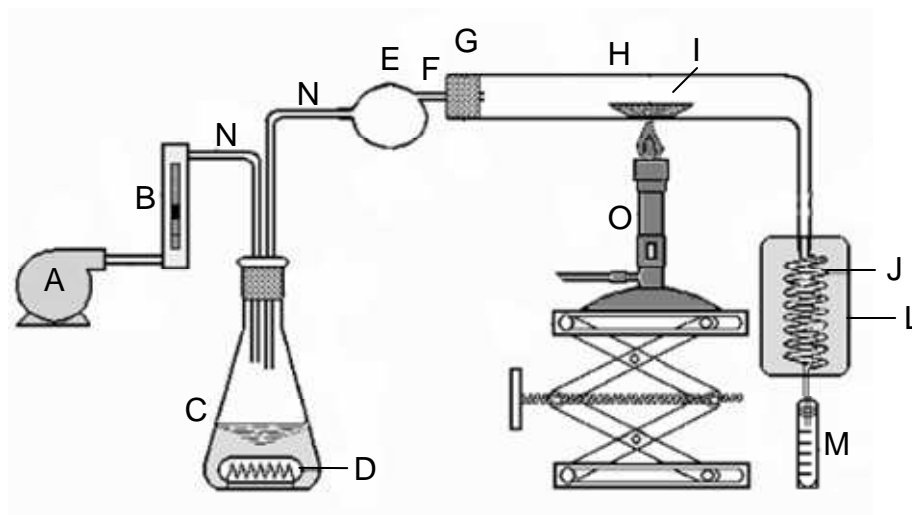
Doolan<sup>51</sup> avaliou o uso de piroidrólise para a determinação de flúor em carvão comparando esta técnica com outros métodos de preparo de amostras. A decomposição das amostras foi feita por piroidrólise, fusão alcalina e bomba de combustão com oxigênio. As determinações foram feitas por ISE e por IC. Para a otimização da decomposição por piroidrólise, a vazão de oxigênio e o uso de acelerador foram avaliados. Os aceleradores avaliados foram:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{WO}_3$  (7:1) e  $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (8:1:1). Foi observado que aumentando a temperatura de 1100 para 1200 °C, o uso de apenas  $\text{SiO}_2$  produziu resultados similares aos obtidos

com a mistura de três aceleradores ( $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ) e temperatura de 1100 °C. Massas de amostra em torno de 250 mg foram utilizadas, misturadas com igual quantidade de acelerador. A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que o método de piroidrólise usado foi rápido, eficiente e mais reprodutível e preciso, em comparação aos métodos clássicos usados para a decomposição de carvão para a determinação de flúor.

Devido ao sucesso do uso da piroidrólise para a decomposição de carvão para a determinação de flúor, a técnica continuou sendo usada, em trabalhos subseqüentes, com apenas pequenas modificações no procedimento experimental.<sup>19,52,53</sup> Dependendo da composição do carvão, principalmente quando o teor de cinzas é maior do que 25%, o método de combustão leva a resultados subestimados, em relação aos obtidos por piroidrólise. Estes estudos levaram a adoção da técnica como método oficial pela Austrália, em 1989, para a determinação de flúor em carvão betuminoso.<sup>54</sup> Mais tarde, foi adotada também como norma pela ASTM.<sup>55</sup>

A piroidrólise também foi utilizada em diferentes laboratórios para o estudo de certificação de materiais de referência para a determinação de flúor em carvão, cinzas e argila.<sup>56</sup> A decomposição das amostras também foi feita por fusão alcalina com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pelo método de combustão em frasco de oxigênio para comparação dos resultados, sendo que não houveram diferenças significativas.

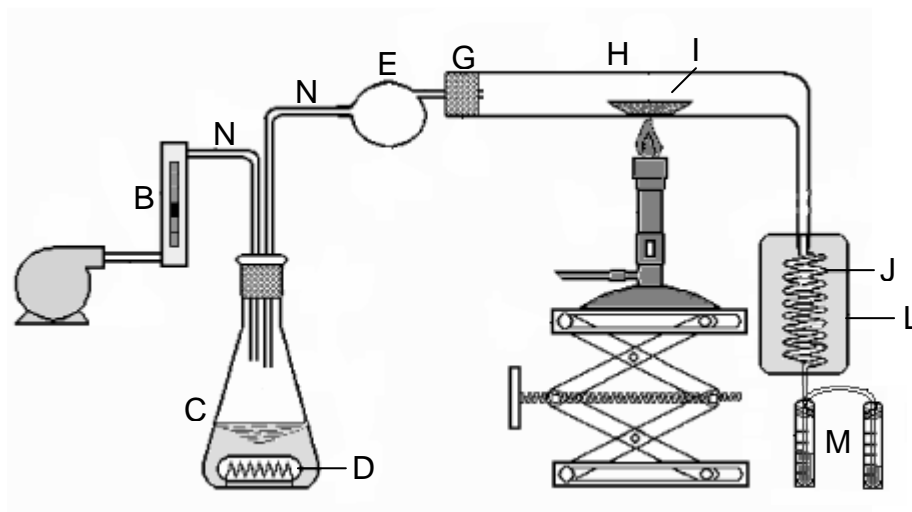
Dressler *et al.*<sup>57</sup> desenvolveram um sistema simples (Fig. 4) para piroidrólise e a liberação de fluoreto de diversos materiais, inclusive carvão, e sua determinação por potenciometria com ISE. Um frasco coletor de água (E) foi adaptado para impedir que gotas maiores de água, que condensavam antes de atingir o reator, fossem introduzidas no tubo de reação. Os autores também avaliaram o uso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  como acelerador. Cerca de 100 mg de amostra, misturada com o acelerador, foi decomposta durante 10 minutos a 1150 °C, sob um fluxo de ar com vazão de 300 ml  $\text{min}^{-1}$ . O HF formado foi condensado e diretamente recolhido no frasco de polipropileno, dispensando assim o uso de solução absorvedora. Foi verificado que o uso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  é dispensável para a piroidrólise de carvão e tecido de ostra e vegetal, sendo possível concluir que, possivelmente, o acelerador não é necessário para a decomposição de materiais orgânicos, os quais são mais facilmente oxidáveis, o que facilita a liberação do flúor. O método foi validado pela determinação de fluoreto em CRM de carvão, tecido biológico e vegetal.



**Figura 4.** Sistema de piroidrólise proposto por Dressler *et al.*<sup>57</sup> A) bomba de ar; B) fluxômetro; C) gerador de vapor d'água; D) dispositivo de aquecimento; E) coletor de água; F) adaptador; G) adaptador (silicone); H) tubo de quartzo (L = 15 cm, i.d. = 2 cm); I) plataforma de quartzo (L = 2 cm, largura = 1 cm, profundidade = 0,5 cm); J) condensador (tubo de PTFE, L = 50 cm, i.d. = 0,2 cm); L) banho de gelo; M) frasco de polipropileno graduado (15 ml); N) tubos de PTFE (L = 20 cm, i.d. = 0,5 cm); O) queimador.

O sistema proposto por Dressler *et al.*<sup>57</sup> foi também usado por Taflick<sup>58</sup> para a decomposição de amostras de suplemento mineral e determinação de flúor, bromo e iodo. Apenas pequenas adaptações foram feitas no sistema original, a fim de melhorar a recuperação de bromo e iodo. Para tanto foi avaliado o uso de um segundo frasco coletor, como pode ser visualizado na Fig. 5. Após a etapa de decomposição, as duas alíquotas foram misturadas e, em seguida, analisadas por ICP-MS. Como solução absorvedora foi utilizada a mistura  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  na concentração de  $100 \text{ mmol l}^{-1}$ . Para a determinação de flúor, não foi necessário o uso de solução absorvedora, sendo que o vapor de água condensado contendo o analito foi apenas recolhido em um frasco coletor de polipropileno. Flúor foi determinado potenciométricamente com ISE. Neste trabalho a influência do  $\text{V}_2\text{O}_5$  também foi avaliada e foi verificado que com a presença deste, na proporção 1:5 (amostra: $\text{V}_2\text{O}_5$ ), a liberação dos analitos foi quantitativa, com apenas 10 minutos de reação.





**Figura 5** - Sistema usado por Taflick<sup>58</sup> para decomposição de amostra de suplemento mineral por piroidrólise. As letras de A a L, e N correspondem as mesmas partes descritas na Fig. 4. M é o coletor, formado por dois frascos unidos entre si por um tubo conector de polietileno.

O uso de piroidrólise para a liberação de flúor, cloro, bromo e iodo em carvão foi estudado por Bettinelli *et al.*<sup>14</sup> As determinações de flúor e cloro foram feitas por IC, enquanto que bromo e iodo foram determinados por ICP-MS. Cerca de 0,5 g de amostra foi submetida a piroidrólise, à temperatura de 1000 °C. Os compostos volatilizados foram condensados e absorvidos em uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>. Após a validação do método, pela análise de CRM, este foi adotado para o controle de qualidade em relação a determinação de halogênios em mais de 200 tipos de carvão de diferentes origens.

### 3.3.2 Outras técnicas de preparo de amostras

As principais metodologias descritas na literatura para decomposição de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica envolvem técnicas de combustão.<sup>59</sup> Estas técnicas (Tabela 1) possibilitam a destruição da matéria orgânica e minimizam os riscos de contaminação. As principais técnicas usadas para a decomposição de petróleo e suas frações de refino são as decomposições em frasco de combustão com oxigênio, decomposição em bomba de combustão e o sistema de decomposição de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio.<sup>5</sup> Técnicas utilizando tubo de combustão também são utilizadas para a decomposição de compostos

orgânicos, principalmente para a análise elementar (C, H e N), S e halogênios.<sup>59</sup>

### 3.3.2.1 Decomposição em frasco de combustão com oxigênio (Schöniger)

A combustão em frasco com oxigênio, também conhecido como frasco de combustão de Schöniger, é utilizada com eficiência para a oxidação completa de amostras orgânicas e biológicas e os produtos voláteis e não voláteis gerados podem ser recuperados quantitativamente sem perdas dos analitos. O método consiste, basicamente, em confinar a amostra em um envoltório, normalmente de papel, o qual fica suspenso e em contato com um fio de platina (que é eletricamente aquecido para promover a ignição da amostra) em um frasco fechado com atmosfera de O<sub>2</sub>. Após a decomposição, os produtos gerados são retidos em uma solução absorvedora adequada para o elemento que se deseja determinar.<sup>59</sup>

Vários trabalhos reportam a utilização do frasco de Schöniger para a decomposição de materiais orgânicos para a determinação de cloro, bromo e fósforo.<sup>60-64</sup> Estes procedimentos usualmente envolvem a conversão dos heteroátomos presentes nestes compostos nos correspondentes cloretos, brometos e fosfatos, possibilitando a posterior quantificação destes. Para a determinação de fósforo, uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi usada como solução absorvedora.<sup>62,64,65</sup>

Embora seja uma técnica clássica, a combustão de Schöniger continua sendo usada em trabalhos recentes. Geng *et al.*<sup>20</sup> determinaram flúor em carvão utilizando a técnica para a combustão da amostra. Água foi usada como solução absorvedora e a determinação de flúor foi feita por ISE. Baseados nos trabalhos envolvendo piroidrólise, a combustão em frasco de oxigênio na presença de oxi-ácidos, como WO<sub>3</sub> e MoO<sub>3</sub>, foi avaliada, bem como a combinação destes com Sn metálico, designado como co-catalisador. Foi verificado que a recuperação de flúor é melhor na presença de WO<sub>3</sub> ou MoO<sub>3</sub> combinado com Sn.

### 3.3.2.2 Decomposição em bomba de combustão com oxigênio

A bomba de combustão com oxigênio é muito usada para a determinação de elementos potencialmente voláteis em petroquímicos e polímeros. O sistema consiste, basicamente, de um frasco de aço inoxidável, em geral com volume interno

de 300 ml, inserido em um banho de água. Para a determinação de elementos metálicos, o interior da bomba pode ser revestido com quartzo, vidro ou platina. A amostra, normalmente, é inserida na forma de uma pastilha no copo de ignição (de platina ou de quartzo), que está fixada em dois eletrodos de platina. A aplicação de uma diferença de potencial nos eletrodos promove o aquecimento do copo de ignição e a amostra entra em combustão. Um pequeno volume de solução absorvedora, normalmente cerca de 10 ml, é colocado no fundo do frasco e, logo após, a bomba é fechada e pressurizada com O<sub>2</sub> até cerca de 25 atm. Durante a combustão, a superfície externa do frasco é resfriada em um banho de água.<sup>5</sup>

Fung e Dao, em 1995<sup>66</sup> e 1997<sup>67</sup>, utilizaram a bomba de combustão para decompor combustíveis e efluentes orgânicos industriais visando a determinação de F, Cl, Br, I, S, N e P por IC com detector espectrofotométrico. A solução absorvedora utilizada foi K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os autores justificaram o emprego da bomba de combustão, afirmando que o frasco de combustão de Schöniger leva à decomposição incompleta de efluentes deste tipo, e que a decomposição por via úmida, por aquecimento com microondas, não é segura para a oxidação de combustíveis orgânicos. As recuperações foram em torno de 100% para todos os elementos, com exceção de N, ao que os autores atribuem a provável formação de N<sub>2</sub> durante a combustão e, assim, a sua perda por volatilização.

Belevi e Mönch<sup>68</sup> compararam a decomposição em bomba de combustão com um procedimento de decomposição por fusão com Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e outro baseado na extração com ácido nítrico diluído para decompor resíduos de incineração de lixo municipal com o intuito de determinar Cl, F e S por IC. Os autores empregaram CRM e verificaram que as melhores recuperações para os três elementos eram obtidas com decomposição da amostra em bomba de combustão. As recuperações para flúor, cloro e enxofre obtidas empregando este método foram da ordem de 85%.

Cortés-Pena *et al.*<sup>69</sup> desenvolveram um procedimento para a determinação de cloro e bromo em resíduos automotivos utilizando a bomba de combustão para a decomposição da amostra seguida por determinação dos analitos por IC. A mistura formada pelo tampão Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> contendo 1% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizada como solução absorvedora. Os resultados foram considerados satisfatórios para a faixa de concentração em que se encontravam os analitos nas amostras (entre 0,2 e 0,8%). Um procedimento semelhante foi desenvolvido por Nadkarni e Pond<sup>70</sup> para a decomposição de carvão e óleo de xisto e determinação de halogênios, nitrogênio,

enxofre. A técnica também foi utilizada por Coetzee e Talijard<sup>71</sup> e Kendall *et al.*<sup>72</sup> para a decomposição de óleo combustível e determinação de cloro e enxofre por IC.

### 3.3.2.3 Combustão de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio

O método de decomposição de Wickbold foi criado em 1952 como um “*novo e rápido método para a decomposição de materiais orgânicos e determinação de halogênios*”.<sup>21</sup> A amostra é queimada em um sistema fechado usando uma chama de hidrogênio-oxigênio. Os produtos da combustão são absorvidos em uma solução para a posterior determinação dos analitos de interesse. Halogênios, principalmente cloro, e outros elementos podem ser adequadamente determinados em concentrações bastante baixas, uma vez que o sistema permite que quantidades relativamente altas de amostra possam ser queimadas (20 a 40 g)<sup>73</sup>. No entanto, a complexidade do sistema e sua operação não muito segura fizeram com que ele praticamente fosse abandonado e deixasse de ser utilizado para este tipo de aplicação.<sup>5</sup>

### 3.3.2.4 Decomposição em tubo de combustão

A técnica do tubo de combustão baseia-se na oxidação da amostra, convertendo-se os elementos a serem determinados em uma forma gasosa ou volátil. A combustão é feita no interior de um tubo, geralmente de quartzo. Os produtos da combustão são levados, através de um fluxo de O<sub>2</sub> ou outro gás, até um compartimento de coleta contendo uma solução absorvedora adequada, para a posterior determinação dos elementos.<sup>59</sup> Modificações podem ser feitas no sistema, de acordo com a amostra e os analitos que se deseja determinar.

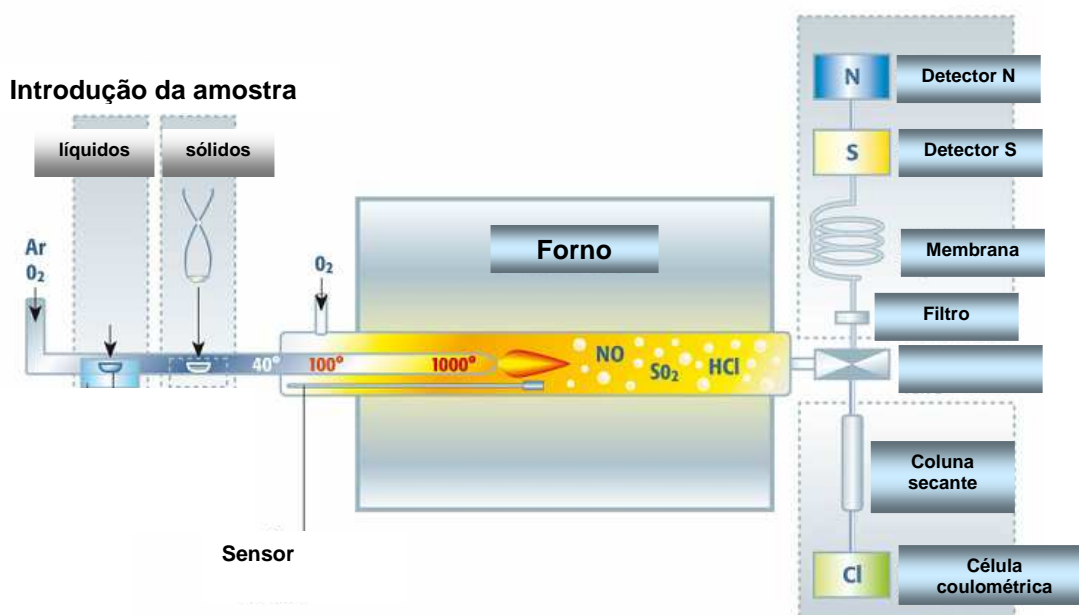
Vários trabalhos utilizando diferentes sistemas de tubos para a combustão são descritos na literatura. Muitos destes sistemas combinam a combustão à detecção de cloro em células coulométricas. Em 1960, Coulson e Cavanagh<sup>74</sup> desenvolveram um sistema o qual foi chamado de “analisador automático de cloreto”. A amostra, entre 0,5 e 1 mg de ácido clorobenzóico, foi queimada em um tubo aquecido eletrotermicamente a 800 °C, na presença de oxigênio. Os gases liberados foram conduzidos até a célula coulométrica, a qual foi adaptada à saída do

forno, e absorvidos na solução eletrolítica, que consistiu de ácido acético a 50% (v/v). A determinação de cloreto foi feita por titulação coulométrica, com eletrodo de prata.

Compostos de nitrogênio, enxofre e fósforo, geralmente presentes em altas concentrações no petróleo e seus produtos de refino, podem interferir nas determinações coulométricas. Matsuzaki e Koyano<sup>75</sup> utilizaram um sistema semelhante ao inicialmente desenvolvido por Coulson e Cavanagh<sup>74</sup> e fizeram um estudo a fim de contornar estas interferências. Para tanto, uma coluna empacotada com óxido de cobre (II) foi adaptada após o tubo de combustão, para que os interferentes fossem adsorvidos neste material. O limite de detecção obtido para cloro foi de  $4 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Recentemente foi desenvolvido um sistema, disponível comercialmente, que permite a determinação de cloro, enxofre e nitrogênio em amostras de petróleo e derivados. A combustão ocorre a temperatura de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de  $\text{O}_2$ .<sup>76</sup> Durante a combustão, Cl, N e S são convertidos, respectivamente, a HCl, NO e  $\text{SO}_2$ , sendo que a amostra pode ser introduzida na forma líquida ou sólida.<sup>77</sup> Na Fig. 6 pode ser visto um esboço geral deste sistema. A combustão é controlada através de um sensor capaz de detectar a quantidade de radiação emitida. De acordo com as características da chama, é liberado mais ou menos  $\text{O}_2$  para o interior do tubo, possibilitando a queima adequada.

Outros trabalhos também descrevem sistemas para a combustão de nafta<sup>78</sup> e solventes orgânicos<sup>79</sup>.



**Figura 6.** Sistema para a combustão de petróleo e derivados combinado com detector coulométrico para cloro e dois detectores ópticos para N e S (Adaptado de Stratsteffen)<sup>76</sup>.

### 3.3.2.5 Decomposição por combustão iniciada por microondas

Flores *et al.*<sup>80</sup> desenvolveram recentemente uma nova técnica para a decomposição de materiais orgânicos baseada na combustão iniciada por microondas (MIC). Para tanto é utilizado um forno de microondas empregado para a decomposição de amostras por via-úmida, sendo que no interior do frasco de decomposição, de quartzo, convencional é introduzido um suporte também de quartzo. Sobre este suporte é colocada a amostra, geralmente na forma de um comprimido, juntamente com um pequeno disco de papel e uma pequena quantidade de solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, utilizado como iniciador de combustão. No interior do frasco de quartzo é colocada a solução absorvedora, adequada para a absorção dos analitos de interesse. É dado então início ao processo de irradiação das microondas. Após alguns segundos de irradiação, a amostra entra em combustão e os produtos gerados são recolhidos na solução absorvedora.

Este sistema foi inicialmente desenvolvido para a decomposição de materiais biológicos e determinação de metais, utilizando HNO<sub>3</sub> diluído como solução absorvedora. Recentemente, foi também utilizado para a decomposição de coque, petróleo extrapesado e resíduo de vácuo para a determinação de cloreto por IC,

utilizando água purificada para a absorção do analito.<sup>81</sup>

### 3.3.3 Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida é particularmente útil para a determinação de baixas concentrações de metais em vários tipos de amostras, inclusive produtos petroquímicos.<sup>82</sup> Entre os não-metals, esta técnica pode também ser usada para a determinação de nitrogênio, fósforo e enxofre. Entretanto, elementos como os halogênios, antimônio, boro, arsênio, mercúrio e selênio podem ser completa ou parcialmente perdidos, dependendo do procedimento utilizado.

A decomposição pode ser feita utilizando aquecimento convencional ou empregando decomposição assistida por microondas. De maneira geral, ácido nítrico é usado como oxidante sozinho ou em combinação com outros ácidos (ácido clorídrico, ácido perclórico ou ácido sulfúrico). Peróxido de hidrogênio também pode ser adicionado para auxiliar na oxidação.<sup>5</sup>

Um método de decomposição por via úmida adequado para a decomposição de amostras orgânicas para a determinação de halogênios é o método de Carius. Neste método, a amostra é transferida para um tubo de vidro de parede grossa, junto com HNO<sub>3</sub> concentrado. O tubo é então selado e aquecido entre 250 e 300 °C por algumas horas. Nestas condições, a amostra é completamente decomposta. O tubo de vidro deve ser recoberto por uma capa protetora de aço para evitar a sua ruptura. Para a determinação de cloro, após arrefecimento do tubo, é adicionado um sal de prata ou prata metálica levando a formação de haletos insolúveis.<sup>59</sup> Howard e Vocke<sup>83</sup> usaram este método para a decomposição de combustíveis fósseis e determinação de cloro por espectrometria de massa com ionização térmica e diluição isotópica (ID-TIMS). O precipitado de AgCl foi isolado por centrifugação e depois dissolvido em 100 µl de solução de amônia 50% (v/v) e finalmente analisado. Este método levou a resultados bastante precisos e exatos para a determinação de Cl em diferentes carvões.

## 3.4 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CLORO

Os principais métodos utilizados para a determinação de cloro são os

métodos eletroanalíticos. As técnicas normalmente empregadas para a determinação de metais como espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e ICP-MS também podem ser utilizados, embora existam algumas dificuldades, como a baixa taxa de ionização deste elemento no plasma e problemas relacionados a efeito de memória. Estas dificuldades fazem com que limites de detecção mais elevados sejam obtidos, em relação aos verificados para a maioria dos metais. Além destes, os métodos clássicos, baseados na titrimetria, também podem ser utilizados em alguns casos.

### 3.4.1 Métodos clássicos para a determinação de cloro

Embora os métodos clássicos, em especial a titrimetria, levem a resultados com indiscutível exatidão e precisão, o tempo dispendido para cada análise é relativamente longo, além de serem pouco sensíveis e, muitas vezes serem limitados ao tipo de amostra. No entanto, para algumas aplicações onde o analito está presente em concentrações mais elevadas, geralmente na ordem de 0,01 a 5% (m/v), os métodos titrimétricos podem ser adequados.<sup>5</sup>

Cloro, bromo e iodo, na forma de cloreto, brometo e iodeto podem ser determinados por volumetria de precipitação, usando como reagente o  $\text{AgNO}_3$ . Os três métodos mais importantes usados que se baseiam na utilização do  $\text{AgNO}_3$  são (i) método de Möhr, baseado na formação de um precipitado corado; (ii) método de Volhard, baseado na formação de um composto corado solúvel; (iii) método de Fajans, onde são usados indicadores de adsorção.<sup>84</sup>

O método de Möhr pode ser utilizado para a determinação de cloreto ou brometo. Está baseado no processo de precipitação fracionada, onde, no caso do cloreto, os dois sais pouco solúveis são o  $\text{AgCl}$  e o  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , cujos produtos de solubilidade ( $k_{ps}$ ) são, respectivamente,  $1,2 \times 10^{-10}$  e  $1,7 \times 10^{-12}$ . Desta forma, o  $\text{AgCl}$  precipita primeiro e, findada esta reação, precipita o  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , cuja coloração é marrom, indicando o ponto final da titulação.<sup>84</sup> Musmeci *et al.*<sup>85</sup> utilizaram o método de Möhr para comparação dos resultados obtidos para cloreto por IC. O limite de detecção obtido foi de  $30 \text{ mg l}^{-1}$  pelo método de Möhr e de  $1 \text{ mg l}^{-1}$  por IC. Como a concentração de cloreto nas amostras estudadas (efluente) era relativamente alta, o método de Möhr pode ser utilizado.

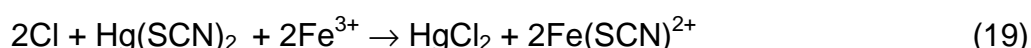


Matthews<sup>86</sup> determinou o teor de sal em petróleo através do método de Möhr, após utilizar um procedimento de extração com água e acetona, semelhante ao descrito na norma ASTM D 6470<sup>9</sup>, que será discutida no item 3.5.

O método de Volhard consiste na adição de um excesso de solução de AgNO<sub>3</sub>. Uma solução de Fe(III) é utilizada como indicador e ocorre a formação do haleto de prata correspondente, o qual é isolado por filtração ou pela adição de um líquido pouco miscível que irá “revestir” as partículas deste e impedir a sua interação com o KSCN. O AgNO<sub>3</sub> remanescente pode ser titulado com KSCN. Um ligeiro excesso de íons SCN<sup>-</sup> levam a uma coloração castanho avermelhada em virtude da formação do íon complexo [FeSCN]<sup>2+</sup>, indicando o ponto final da titulação. Este método pode ser aplicado para a determinação de cloretos, brometos e iodetos em solução ácida.<sup>84</sup>

No método de Fajans é utilizado como indicador um composto que, no ponto de equivalência da reação entre AgNO<sub>3</sub> e o haleto, possa ser adsorvido ao precipitado e neste momento haja alguma alteração de cor. O indicador mais comum para a titulação de cloretos é a fluoresceína. Para a titulação de brometos e iodetos é recomendado o uso de eosina, diclorotetraiodofluoresceína ou dimetiliodofluoresceína.<sup>84</sup>

O método colorimétrico que utiliza Hg(SCN)<sub>2</sub> também foi usado em alguns trabalhos. Por este método, na presença de cloreto e de íons Fe<sup>3+</sup>, forma-se um complexo fortemente corado, o tiocianato de ferro(III), conforme a reação 19.<sup>73,87,88</sup>



O limite de detecção deste método é da ordem de 1 mg l<sup>-1</sup>.<sup>89</sup>

### 3.4.2 Métodos eletroanalíticos

#### 3.4.2.1 Condutimetria

A condutimetria, ou seja, a medida da condutividade iônica é uma técnica bastante sensível para a medição de concentrações iônicas, porém não é seletiva para os diferentes íons. Entretanto, este problema é resolvido com o acoplamento de

uma célula de condutividade ao cromatógrafo de íons, proporcionando a obtenção de limites de detecção relativamente baixos, principalmente para cloro e flúor. Para tanto, microcélulas de condutividade especiais são utilizadas, dentro de um ambiente termostaticado. Uma célula típica usada para condutividade pode conter um volume da ordem de 1,5 µl e o limite de detecção neste caso é da ordem de µg l<sup>-1</sup>.<sup>84</sup>

### 3.4.2.2 Coulometria

A coulometria monitora o número de elétrons envolvidos em uma reação química, ou seja, o avanço de uma reação num eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que passa pelo eletrodo.<sup>84,90</sup>

A exigência fundamental de uma análise coulométrica é de que a reação no eletrodo deve ocorrer com eficiência de 100%, de modo que a quantidade (massa) da substância que reage seja diretamente proporcional à carga elétrica gerada. As medidas coulométricas podem ser feitas mantendo-se a corrente constante, onde a carga é monitorada (equação 2), ou pela coulometria de potencial controlado. Nesta última, a corrente diminui exponencialmente à medida que a concentração do constituinte em análise diminui (equação 3). Como a corrente não é constante, a carga é medida pela integração da corrente em função do tempo de reação. A coulometria de potencial controlado é mais seletiva do que a coulometria de corrente constante. Esta última é comumente empregada em titulações coulométricas, enquanto que a primeira é usada em detectores coulométricos.<sup>90</sup>

$$Q = It \quad (\text{Eq. 2})$$

$$Q = \int_0^t Idt \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde  $Q$  é a carga,  $I$  é a corrente e  $t$  é o tempo de reação. Para a determinação de halogênios, comumente é empregado um eletrodo de mercúrio ou então um eletrodo de prata.

Uma aplicação importante da coulometria é o seu uso para a determinação de Cl e outros não-metais após decomposição em tubo de combustão. Neste caso, os analitos são diretamente absorvidos na célula coulométrica e determinados, como já descrito anteriormente (item 3.3.2.4).

### 3.4.2.3 Potenciometria

Quando um metal está imerso em uma solução que contém os seus íons  $M^{n+}$ , instala-se um potencial de eletrodo, cujo valor é dado pela equação de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_n \quad (\text{Eq. 4})$$

onde  $E^\circ$  é o potencial padrão do eletrodo,  $E$  é o potencial do meio,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação-redução,  $F$  é a constante de Faraday e  $a$  é a atividade iônica.<sup>90</sup>

Flúor, cloro, bromo e iodo podem ser determinados com eletrodos íon-seletivos. Os eletrodos íon-seletivos são fundamentalmente diferentes dos eletrodos metálicos no fato de que os eletrodos íon-seletivos não dependem do processo redox. O princípio do ISE está baseado no estabelecimento de uma diferença de potencial gerada pelo íon que migra por uma membrana, geralmente cristalina, seletiva ao íon de interesse. Na prática, pode haver interferência de outros íons, principalmente  $CN^-$ ,  $S^{2-}$  sobre  $Cl^-$  e a interferência de  $Br^-$  e  $I^-$  sobre  $Cl^-$ . Além destas interferências, nas medições por ISE devem ser também controlados o pH, de acordo com cada tipo de eletrodo, e a força iônica do meio.<sup>90</sup> O limite de detecção para cloreto é superior a  $1 \text{ mg l}^{-1}$ .<sup>91</sup>

### 3.4.3 Cromatografia de íons

A cromatografia de íons emprega os princípios bem estabelecidos da troca iônica e, quando combinada com um detector de condutividade, permite a detecção e a determinação dos íons em solução, depois das suas separações.<sup>84</sup> A separação de ânions é feita através de uma resina polimérica contendo grupamentos catiônicos. O processo contrário é o fundamento da separação de cátions.

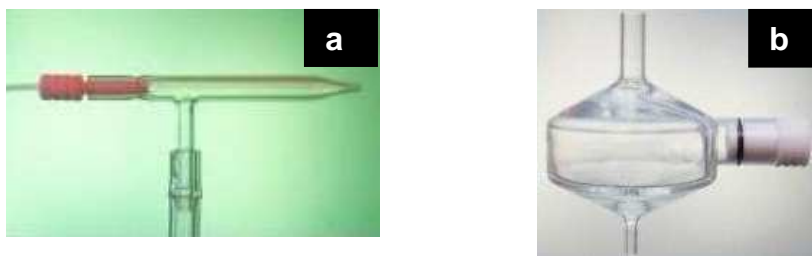
Um problema inicialmente verificado em IC quando um detector de condutividade era utilizado foi o alto sinal de condutância resultante do eletrólito empregado como eluente. Entretanto, este problema foi contornado com a introdução de colunas supressoras, entre a saída da coluna cromatográfica e o detector.<sup>92</sup>

A IC é utilizada em diferentes trabalhos para a determinação de  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ ,

além de fósforo e enxofre após decomposição da amostra por piroidrólise<sup>14,19,42,93</sup> ou por técnicas de combustão.<sup>61,64-67,70,94</sup> Uma das vantagens nestes casos é que a solução absorvedora utilizada, geralmente de pH neutro ou levemente alcalino, é adequada para uma boa separação cromatográfica, não sendo necessários ajustes. Andrew *et al.*<sup>95</sup> desenvolveram um sistema combinando a combustão de petróleo, adequadamente diluído em xileno, seguida da determinação de enxofre e cloro por IC. A amostra foi decomposta em um forno aquecido a 900 °C dentro do qual foram colocados dois tubos de sílica, um para a purificação do O<sub>2</sub> e outro para a combustão da amostra. Os gases gerados foram absorvidos em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo a solução injetada na coluna cromatográfica. A amostra foi introduzida no sistema de combustão com auxílio de uma seringa de capacidade para até 100 µl. Com este sistema, combinado a decomposição da amostra por combustão com a quantificação de Cl por IC, obtiveram um limite de detecção de 30 µg l<sup>-1</sup>.

#### 3.4.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

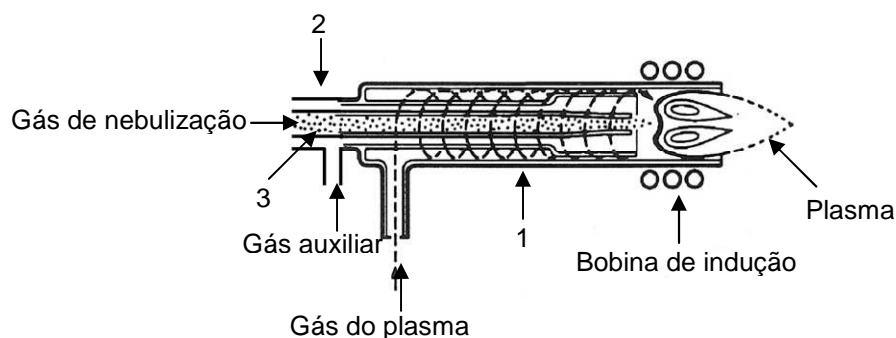
A fonte de ionização e excitação mais utilizada em um espectrômetro de emissão óptica é o plasma indutivamente acoplado, geralmente gerado a partir de argônio. O instrumento de ICP OES consiste de um sistema de introdução da amostra, o plasma e o espectrômetro de emissão.<sup>96</sup> Normalmente, a amostra deve estar na forma líquida para análise por ICP OES. Para ser introduzida no plasma, a solução precisa ser convertida em um fino aerosol, devido a alterações que podem desestabilizar o plasma. O aerosol é produzido pelo nebulizador, o qual está inserido numa câmara de nebulização, cuja função é separar as gotículas menores das maiores. Somente as gotículas menores são introduzidas no plasma. Existem diferentes tipos de nebulizadores e câmaras de nebulização. Os nebulizadores pneumáticos concêntricos e de fluxo transversal (*cross-flow*) e as câmaras de nebulização ciclônicas e de duplo passo (tipo *Scott*) são as mais usuais (Fig. 7), sendo que a eficiência de introdução de amostra no plasma é de 1 a 2%.<sup>96</sup>



**Figura 7.** a) nebulizador pneumático concêntrico; b) câmara de nebulização pneumática tipo ciclônica.

Outros sistemas de introdução de amostras podem ser acoplados ao instrumento de ICP OES. Entre os de uso mais freqüente podem ser citados o nebulizador ultra-sônico, a técnica de geração de vapor (CVG) e a vaporização eletrotérmica (ETV).

O plasma, formado por íons argônio positivamente carregados, é mantido por um gerador de radiofreqüência (RF), de 27 ou 40 MHz, e pode atingir temperaturas de até 10000 K. Para formar o plasma são necessárias uma tocha, uma bobina de indução e uma fonte de RF. A tocha consiste de três tubos concêntricos, geralmente de quartzo (tubo externo, intermediário e injetor), como mostrado na Fig. 8. Entre o tubo externo e o intermediário circula, tangencialmente, o gás de refrigeração ou gás do plasma, que é responsável por formar e manter o plasma, além de evitar a fusão da tocha de quartzo. Entre o tubo intermediário e o injetor circula o gás auxiliar, responsável por afastar o plasma do tubo injetor. A amostra, após ser nebulizada, é conduzida pelo gás de nebulização através do tubo injetor.<sup>96</sup>



**Figura 8.** Vista da tocha e do plasma: 1) tubo externo; 2) tubo intermediário; 3) tubo injetor.

Adaptado de <http://www.icp.tecmec.co.uk>, acessado em 24/09/2007.

O plasma de argônio possui energia suficiente para atomizar, ionizar e excitar

a maioria dos elementos. A radiação emitida pelos elementos no plasma é conduzida até o sistema óptico, onde os comprimentos de onda são separados, e posteriormente detectados. A radiação emitida pode ser amostrada ao longo do eixo principal do plasma (vista axial) ou a 90° em relação eixo principal do plasma (vista radial). Existem diferentes tipos de arranjos ópticos, sendo os dois principais a montagem Paschen-Runge e a de Echelle.<sup>96</sup>

Embora seja uma técnica sensível para a determinação de metais, a determinação de não-metais por ICP OES é menos comum, principalmente porque, além do alto potencial de ionização destes elementos, as linhas de emissão mais sensíveis encontram-se abaixo de 200 nm. Entretanto, nesta faixa de comprimentos de onda, o oxigênio, vapor d'água e outros gases podem absorver radiação, sendo assim necessário eliminar estas espécies.

Na tentativa de melhorar os limites de detecção, a utilização de um plasma de hélio, induzido por microondas (MIP), foi sugerida por alguns autores, devido a maior energia disponível neste plasma, o que possibilita atomizar, ionizar e excitar estes elementos em maior extensão.<sup>97,98</sup> No entanto, a baixa robustez do MIP e pelo fato da região analítica ser muito pequena, fez com que atualmente a técnica seja pouco utilizada.

Para permitir a utilização das linhas de emissão abaixo de 200 nm na técnica de ICP OES, foram desenvolvidos sistemas com a óptica evacuada ou purgada. Isto tornou possível a determinação do alumínio (167,08 nm), boro (182,64 nm), bromo (154,07 nm), cloro (134,72 nm), nitrogênio (149,25 nm), enxofre (180,73 nm) e fósforo (177,50 nm), com melhor desempenho.<sup>99</sup> Antes do desenvolvimento destas tecnologias, elementos como o cloro eram determinados utilizando uma linha atômica do elemento, em 837,6 nm, o que resultava em baixa sensibilidade.

Naozuka *et al.*<sup>100</sup> determinaram Cl, Br e I em leite por ICP OES, utilizando as linhas de emissão abaixo de 200 nm, após a decomposição da amostra em forno de microondas. Os limites de detecção obtidos foram de 15, 20 e 40  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cl, Br e I, respectivamente.

Krengel-Rothensee *et al.*<sup>99</sup> determinaram Cl, Br, I, S e P em óleos residuais por ICP OES utilizando as linhas de emissão abaixo de 200 nm. A amostra apenas foi dissolvida em querosene antes de ser introduzida no ICP. Uma pequena quantidade de oxigênio foi adicionada ao gás do plasma para permitir a melhor eliminação do carbono. Os limites de detecção obtidos para estes elementos foram,

respectivamente, 0,9; 1,6; 0,47; 0,07 e 0,04 mg kg<sup>-1</sup>.

### 3.4.5 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado é uma técnica sensível e seletiva para análise elementar e isotópica.<sup>101</sup> A partir de 1980, quando surgiram os primeiros instrumentos comerciais, expandiu-se rapidamente, tanto em relação ao número de usuários e aplicações, quanto aos fabricantes e modelos, sendo hoje considerada uma técnica de rotina mundialmente conhecida.

A técnica de ICP-MS fundamenta-se no uso das altas temperaturas do plasma para a geração de íons positivamente carregados (M<sup>+</sup>), os quais são separados no espectrômetro de massa. A amostra, tipicamente na forma líquida, é introduzida no plasma após ser nebulizada e as gotículas menores separadas, de maneira semelhante à técnica de ICP OES. Os íons M<sup>+</sup> gerados no plasma são amostrados pela interface por diferença de pressão. A interface é constituída pelo cone de amostragem e pelo *skimmer*. A partir deste ponto os íons são conduzidos, através da lente iônica, ao espectrômetro de massa, pela aplicação de potenciais cada vez mais negativos. A lente iônica tem por função conduzir os íons provenientes da interface em direção ao separador de massa, bem como equalizar a energia cinética dos íons, ou seja, fazer com que a energia cinética de cada íon de mesma razão massa-carga (m/z) seja a mais idêntica possível. No separador de massa, os íons são separados de acordo com a sua m/z e finalmente conduzidos até o detector. Esta técnica, além de ser multielementar, permite ainda a determinação isotópica dos elementos.<sup>103</sup>

A formação de espécies poliatômicas no plasma é uma das limitações para a obtenção de limites de detecção baixos para alguns elementos em ICP-MS. Estes elementos, predominantemente sofrem interferências espectrais, geradas a partir de espécies iônicas que podem ter origem na matriz da amostra ou solvente, além do próprio argônio do plasma. O desenvolvimento da tecnologia de cela dinâmica de reação (DRC) e cela de colisão (CC), no final da década de 1990, possibilitou que estas interferências pudessem ser, em grande parte, eliminadas para alguns elementos, como é o caso do <sup>39</sup>K (interferência de <sup>36</sup>Ar<sup>1</sup>H), <sup>51</sup>V (interferência de <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O), <sup>56</sup>Fe (interferência de <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O), entre outros. A cela de reação ou colisão

baseia-se no uso de um gás, reativo ou não, introduzido no equipamento em uma câmara colocada entre a interface e o separador de massa. Este gás reage ou colide com a espécie interferente e, pela aplicação de um campo de RF, as novas espécies formadas são eliminadas, antes da sua entrada no separador de massa. Os gases de reação mais comumente utilizados são  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ . A escolha do gás mais apropriado depende da reação ou não com a espécie poliatômica interferente.<sup>104</sup>

A sensibilidade para elementos não metálicos, especialmente Cl, Br e I em ICP-MS não é tão boa, como para os elementos metálicos. Isto é conseqüência do baixo grau de ionização destes elementos no plasma de argônio, que é da ordem de 0,9%; 4,5% e 34% para Cl, Br e I, respectivamente.<sup>103</sup>

O Cl possui dois isótopos,  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$ , cuja abundância natural é 75,8 e 24,2%, respectivamente. Ambos os isótopos são afetados por interferências de espécies poliatômicas, porém, o isótopo  $^{37}\text{Cl}^+$  sofre forte interferência da espécie poliatômica  $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ .<sup>105</sup> Assim, aliado ao fato deste isótopo ser menos abundante, o limite de detecção para este elemento é alto em relação ao  $^{35}\text{Cl}^+$ .

Como a técnica de ICP-MS permite a determinação das abundâncias isotópicas dos elementos, esta propriedade pode ser utilizada para a quantificação através da diluição isotópica (ID). Para isto é necessário que o elemento tenha pelo menos dois isótopos (livres de interferências espectrais) e que se disponha de um padrão de abundâncias isotópicas conhecidas. A ID permite uma análise com maior precisão e exatidão do que as outras formas de calibração.<sup>103</sup>

Smith e Houk<sup>105</sup> avaliaram a razão isotópica entre os dois isótopos de cloro preparando as amostras em  $\text{D}_2\text{O}$  ao invés de  $\text{H}_2\text{O}$  para minimizar a interferência da espécie poliatômica  $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$  sobre o  $^{37}\text{Cl}$ . Resultados bastante exatos e precisos foram obtidos.

Outra dificuldade encontrada na determinação de halogênios por ICP-MS é o efeito de memória que acontece devido à formação de espécies voláteis destes elementos. Na presença de um meio ácido, o cloro é volatilizado sob a forma de HCl ficando na câmara de nebulização e no nebulizador. Por isso, especial atenção deve ser dada ao tipo de solvente que é utilizado.<sup>106</sup> Bu *et al.*<sup>107</sup> fizeram um estudo avaliando o uso de soluções de  $\text{HNO}_3$  a 5 e 20%, água deionizada e solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 5% na determinação de halogênios por ICP-MS e verificaram que o efeito de memória é praticamente eliminado com a utilização da solução básica.



Tagami *et al.*<sup>108</sup> determinaram Cl, Br e I em plantas por ICP-MS, após o preparo da amostra por extração com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). Os limites de detecção obtidos para Cl, Br e I foram de 1500  $\mu\text{g l}^{-1}$ ; 0,32  $\mu\text{g l}^{-1}$  e 0,045  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente, o que correspondeu a 750  $\text{mg kg}^{-1}$  para Cl, 0,05  $\text{mg kg}^{-1}$  para Br e 0,007  $\text{mg kg}^{-1}$  para I. Como pode ser observado, o limite de detecção para Cl é significativamente mais elevado em relação a Br e I. Por isso, em muitos casos, apenas Br e I são determinados por esta técnica, enquanto que Cl é preferencialmente determinado por IC.<sup>12,14</sup>

Assim como em ICP OES, a introdução de amostras dissolvidas em solvente orgânico no equipamento de ICP-MS também tem sido estudada. No entanto, a deposição de carbono na interface do equipamento prejudica a passagem dos íons para o separador de massa e dificulta a análise. Na tentativa de introduzir pequenas quantidades de solvente orgânico no equipamento e assim diminuir a deposição de carbono na interface Jensen *et al.*<sup>109</sup> desenvolveram um micronebulizador de injeção direta, ou seja, sem câmara de nebulização. Este nebulizador foi avaliado para a determinação de cloro, bromo e iodo em fármacos, após a solubilização em metanol a 50% e separação por cromatografia a líquido de alta eficiência. O micronebulizador desenvolvido foi comparado com um micronebulizador convencional, que permite a desolvatação da amostra previamente a sua introdução no ICP-MS. As recuperações para os elementos avaliados foram melhores com o uso do micronebulizador desenvolvido e não foi observada perda de sensibilidade durante a análise.

Para melhorar o limite de detecção para cloro, Manninem<sup>110</sup> utilizou a técnica de ICP-MS acoplada ao ETV (ETV-ICP-MS) para a introdução da amostra. Um limite de detecção de 10 ng foi obtido para a determinação de cloro, na forma orgânica, em sedimento após extração com acetato de etila.

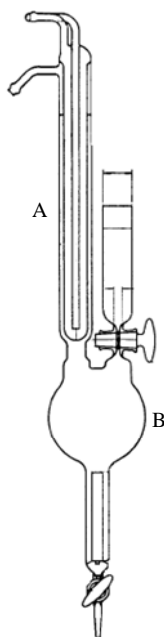
Outra forma de introdução direta de amostras, sem nebulização, em ICP-MS é a ablação com laser (LA). Neste sistema a amostra é colocada em uma câmara onde é irradiada com um laser de alta energia, capaz de vaporizar a amostra contendo os analitos. O material vaporizado é então introduzido no ICP-MS, através de um fluxo de argônio. Esta técnica permite, entre outras vantagens, a obtenção de limites de detecção inferiores aos verificados com o sistema convencional de introdução de amostras.<sup>103</sup> Usando a LA-ICP-MS, Boulyga e Heumann<sup>111</sup> determinaram Cl, Br e I em materiais geológicos e ambientais com calibração por ID.

Os limites de detecção obtidos para Cl, Br e I foram  $8 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $1,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente.

### 3.5 METODOLOGIAS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO EM PETRÓLEO E PRODUTOS DE REFINO

As principais metodologias disponíveis e adotadas em muitos países para a determinação do teor de sal no petróleo são as normas ASTM.

A norma ASTM D 6470<sup>9</sup> diz respeito a quantificação de sal em petróleo através da potenciometria. Após a homogeneização, a amostra de petróleo é dissolvida em xileno e submetida à extração com álcool etílico, acetona e água em um sistema de vidro mostrado na Fig. 9.



**Figura 9.** Sistema para extração de sal segundo a norma ASTM D6470<sup>9</sup>. A: condensador; B: frasco de ebulição de 500 ml.

Após este processo, uma alíquota do extrato aquoso é transferida para um frasco adequado e em seguida titulada, potenciométricamente, com  $\text{AgNO}_3$   $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ . Segundo a norma, a faixa de quantificação é entre 0,0005 e 0,15%. Este método não é específico para sais de cloro porque os demais halogênios, se presentes na amostra, também são quantificados. Este procedimento, além de moroso e requerer o uso de solventes tóxicos, como o xileno, é de difícil aplicação para petróleos mais

pesados.

Outra metodologia aplicada à determinação de sal em petróleo é a descrita na norma ASTM D 3220.<sup>10</sup> Esta metodologia permite apenas permite extimar a concentração de cloreto no petróleo bruto, até concentrações de 0,05%. O método é baseado na medida da condutividade de uma mistura preparada pela dissolução de uma alíquota de petróleo em uma mistura de 1-butanol e metanol. A concentração aproximada de cloreto pode ser obtida com referência a uma curva de calibração de corrente elétrica em função da concentração de cloreto de uma mistura conhecida de sais. A medida é uma estimativa porque outros sais, além dos cloretos podem estar presentes na amostra. As soluções de calibração contêm os sais nas proporções estimadas em que ocorrem naturalmente no petróleo.

A ocorrência natural de formas orgânicas de cloro no petróleo não é conhecida. No entanto, formas orgânicas do elemento podem estar presentes como resultado de reações durante o processo de produção. A norma ASTM D 4929<sup>112</sup> descreve um método para a determinação de cloro orgânico, para concentrações superiores a  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  no petróleo bruto baseado na destilação para obtenção de nafta, a  $204 \text{ }^\circ\text{C}$  e lavagem com água para remover cloro inorgânico. Dois procedimentos distintos são sugeridos. Em um dos procedimentos, uma fração da nafta é transferida para um funil de separação contendo sódio bifenila em etileno glicol dimetil éter. O cloro orgânico é convertido a cloro inorgânico e, após extração com água em meio ácido, a solução aquosa é titulada potenciométricamente com  $\text{AgNO}_3$ . No outro procedimento, a amostra é injetada em um forno aquecido eletrotermicamente a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , na presença de 80% de  $\text{O}_2$  e 20% de um gás inerte, como nitrogênio, argônio ou hélio. O cloro, convertido a cloreto e oxiclreto, é carregado até a célula coulométrica onde é determinado.

Outras normas também se referem à determinação de cloro, porém não diretamente no petróleo, mas nos seus derivados. A norma ASTM D 808<sup>113</sup> descreve um método que pode ser aplicado à determinação de cloro em graxas e óleos lubrificantes contendo aditivos e em aditivos concentrados. O método baseia-se na decomposição da amostra em bomba de combustão e absorção de Cl em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $50 \text{ mg l}^{-1}$ . O cloro é determinado gravimetricamente, após precipitação com  $\text{AgNO}_3$ . O método permite a determinação de cloro em concentrações entre 0,1 e 50%. Neste método é assumido que outros halogênios não estejam presentes na amostra.

Para a determinação de cloro em carvão, a ASTM propõe dois métodos.<sup>114,115</sup>

O método ASTM D 6721-01<sup>114</sup> é baseado na oxidação da amostra a 900 °C, seguida da hidrólise e determinação de cloreto por coulometria. Os halogênios são convertidos aos respectivos haletos, por piroidrólise, os quais são carreados pelo fluxo de oxigênio, condensados ao entrar em contato com o ambiente refrigerado e, em seguida coletados na solução eletrolítica presente na célula de titulação. A solução eletrolítica é composta por acetato de sódio e ácido acético. Este método não é livre de interferências, pois bromo e iodo também são volatilizados durante a piroidrólise e indistintamente quantificados. No entanto, a concentração destes elementos geralmente é baixa no carvão. Já o flúor, cuja concentração geralmente é relativamente alta no carvão, não interfere na determinação.

Outro procedimento para a determinação de cloro em carvão é descrito na norma ASTM D 4208-02.<sup>115</sup> O método está baseado na decomposição da amostra em bomba de oxigênio e absorção do cloro em solução a 2% (m/v) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Após a combustão, a solução é transferida para um copo de béquer e a quantificação de cloro é feita potenciométricamente com ISE para Cl.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

---

*Neste capítulo são descritos os equipamentos, reagentes e amostras utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. A seguir é descrito o sistema de piroidrólise que foi desenvolvido, os parâmetros avaliados na sua otimização bem como o procedimento empregado para a decomposição das amostras de coque de petróleo, petróleo e resíduo de vácuo e a posterior determinação de cloro.*

## 4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A decomposição das amostras foi feita por piroidrólise, cujo sistema está descrito no item 4.5. O aquecimento do sistema foi feito utilizando um forno de aquecimento eletrotérmico com capacidade para até cerca de 1200 °C. A temperatura foi monitorada por um medidor digital de temperatura munido de um termopar “tipo K” (N 480, <http://www.novus.com.br>, Brasil) e o aquecimento do forno controlado através de um regulador de potência.

Para as determinações por ICP-MS foi empregado um espectrômetro da PerkinElmer SCIEX (ELAN<sup>®</sup> DRC II, <http://www.perkinelmer.com>, EUA), equipado com nebulizador pneumático Meinhard<sup>®</sup> (tipo A, <http://www.meinhard.com>, EUA) com câmara de nebulização ciclônica da Glass Expansion (Inc., <http://www.geicp.com>, Austrália) e tocha com tubo injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, *White Martins*, <http://www.whitemartins.com.br>, Brasil).

A avaliação e os ajustes das principais condições de operação do equipamento de ICP-MS foram feitos diariamente. Para tanto, foi monitorada a intensidade do sinal obtido para  $^{115}\text{In}^+$  (o qual deve ser superior a 30.000 contagens  $\text{s}^{-1}$ , cps, segundo recomendação do fabricante), a menor formação de óxidos, monitorada pela intensidade da espécie poliatômica  $^{155}\text{LaO}^+$  (que deve ser inferior a 3% da intensidade obtida para o íon  $^{139}\text{La}^+$ ) e a menor intensidade para o íon  $^{138}\text{Ba}^{++}$  (menor do que 3% em relação ao  $^{138}\text{Ba}^+$ ). Esta avaliação foi feita com uma solução contendo 1  $\mu\text{g l}^{-1}$  de In e La e 10  $\mu\text{g l}^{-1}$  de Ba.<sup>112</sup>

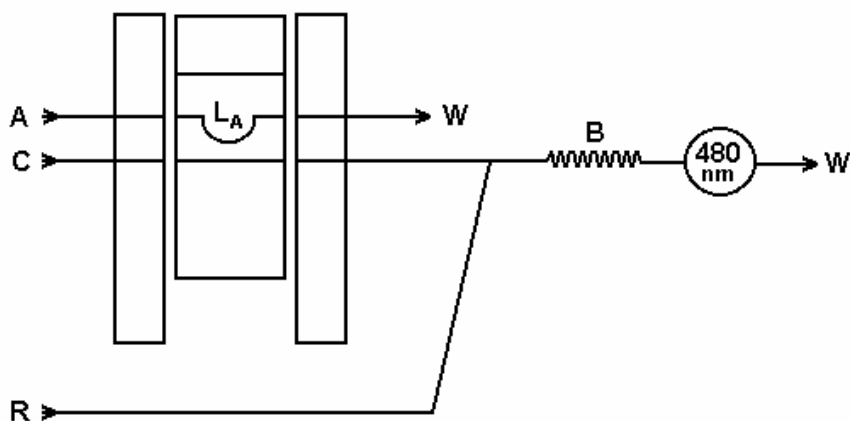
Foi avaliado o uso de DRC para o  $^{35}\text{Cl}^+$  e  $^{37}\text{Cl}^+$ . Sendo assim, foram otimizadas as condições do equipamento utilizando  $\text{NH}_3$  (99,99999% de pureza) como gás de reação. Utilizou-se o isótopo de  $^{35}\text{Cl}$  para a calibração da lente iônica, no modo *auto lens (off)*. Para a calibração da lente iônica foi utilizada uma solução de 1  $\text{mg l}^{-1}$  de Cl. As demais condições de operação do ICP-MS sem o uso de cela dinâmica de reação são mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Condições operacionais do espectrômetro de ICP-MS.

Condição	Valor otimizado
Potência RF, W	1350
Vazão de Ar, l min <sup>-1</sup> : principal	15
intermediário	1,20
nebulizador	1,15
Cone de amostragem e “Skimmer”	Pt
Resolução, u	0,7
m/z monitorado	35
Varreduras/leitura (Sweeps/reading)	10
Leituras/replicata	1
“Dwell time”, ms	50
Replicatas	3
Lente iônica	“Auto lens off”
Modo de medida	“Peak hopping”
Modo de operação do detector	“Dual”
Tempo morto do detector, ns	40

As determinações de Cl por IC foram feitas em um cromatógrafo da Metrohm (Modular IC System, Metrohm, <http://www.metrohm.com>, Suíça) composto por um amostrador compacto, detector por condutividade, módulo de supressão química e bomba cromatográfica. A coluna de separação utilizada foi uma coluna de troca aniônica (Metrosep A Supp 5, 150 x 4 mm d.i., 5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm) e uma coluna guarda (Metrosep A Supp 4/5 Guard, 5 x 4 mm d.i., 4,5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm).

A determinação espectrofotométrica de Cl foi feita utilizando um espectrofotômetro Femto (modelo 432, <http://www.femto.com.br>, Brasil) equipado com uma cela para análise em fluxo de 12 mm de caminho óptico e volume interno de 100 µl. O comprimento de onda selecionado foi de 480 nm. Foi utilizado um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA)<sup>116</sup>, constituído de uma bomba peristáltica de oito canais Ismatec (<http://www.ismatec.com>, Suíça), tubos de Tygon® e de polietileno para conduzir as soluções e um injetor-comutador para a injeção da amostra. Um esquema deste sistema está mostrado na Fig. 10.



**Figura 10.** Esquema do sistema FIA usado para as determinações espectrofotométricas de Cl. A) amostra; B) bobina de reação (70 cm); C) carreador (água); L<sub>A</sub>) alça de amostragem (100 cm); R) reagente (solução de Hg(SCN)<sub>2</sub> 0,06% (m/v) + NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12 H<sub>2</sub>O 3% em HNO<sub>3</sub> 2 mol l<sup>-1</sup>; W) descarte.

Para as determinações de Cl com eletrodo íon-seletivo foi utilizado um potenciômetro digital Metrohm (modelo 781 pH/Ion Meter), equipado com eletrodo íon-seletivo para cloreto Metrohm (modelo 6.0258.012) e com um eletrodo de referência Ag/AgCl Metrohm (modelo 6.0258.012).

O aquecimento das amostras de petróleo, RAT e RV para a homogeneização e manipulação, e a secagem das amostras de coque foi feita em uma estufa com circulação de ar Nova Ética (modelo 400/2ND, [www.novaetica.com.br](http://www.novaetica.com.br), Brasil). Todos os procedimentos de pesagem foram feitos utilizando uma balança analítica Shimadzu (modelo AY220, <http://www.ssi.shimadzu.com> EUA) com resolução de 0,0001 g e tara máxima de 220 g.

As amostras de resíduo de vácuo foram cominuídas em um moedor criogênico Spex Certiprep (Freezer/Mill 6750, <http://www.spexcsp.com>, EUA).

Para as determinações de pH foi utilizado um potenciômetro digital Metrohm (modelo 781 pH/Ion Meter) com resolução de 0,01 unidades de pH, equipado com eletrodo de vidro combinado Metrohm (modelo 6.0258.010) e com sensor de temperatura.

Um forno mufla Heraeus, (<http://www.heraeus.com.br>) foi utilizado para o preparo do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A determinação do teor de água das amostras de petróleo foi feita por titulação Karl Fischer sendo, para tanto, utilizado um titulador automático Metrohm (Titrande 836).



Um forno de microondas Anton Paar (modelo Multiwave 3000, <http://www.anton-paar.com>, Áustria) foi utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por microondas. Para a combustão, a potência de irradiação selecionada foi de 1400 W. O programa consistiu de uma etapa de refluxo de 5 minutos após a combustão da amostra, que acontece depois de cerca de 1 minuto de irradiação, seguida de uma etapa adicional de 20 minutos para o arrefecimento dos frascos. A amostra foi colocada sobre o suporte de quartzo, o qual foi introduzido no frasco também de quartzo, juntamente com 50  $\mu\text{l}$  de solução de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  6 mol  $\text{l}^{-1}$  e 6 ml de água, utilizada como solução absorvedora. O sistema foi pressurizado com  $\text{O}_2$  a 20 atmosferas.

## 4.2 REAGENTES

A água utilizada foi previamente destilada, deionizada em uma coluna de troca iônica convencional e, posteriormente purificada em um sistema Milli-Q® (Millipore, <http://www.millipore.com>, EUA), com resistividade mínima de 18,2  $\text{M}\Omega$  cm. Para a descontaminação dos diversos materiais e, também, como auxiliar de oxidação foi empregado  $\text{HNO}_3$  concentrado P.A. (65%, Art. n° 1.00456.1000 1,4 kg  $\text{l}^{-1}$ , <http://www.merck.de>, Alemanha) que foi previamente destilado em sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (duoPUR 2.01E, <http://www.milestonesrl.com>, Itália).

A solução estoque de calibração para a determinação de Cl foi preparada a partir de NaCl (Art. n° 1.06404.1000 Merck) em água. O NaCl foi previamente secado em estufa a temperatura de 250  $^{\circ}\text{C}$ , durante uma hora.<sup>113</sup> As soluções absorvedoras avaliadas,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , foram preparadas em água, a partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Art. n° 1063921000, Merck) e solução de amoníaco ( $\text{NH}_3$  25%, 0,91 kg  $\text{l}^{-1}$ , Art n° 5432, Merck), respectivamente.

O  $\text{V}_2\text{O}_5$  utilizado como acelerador na piroidrólise foi preparado a partir do  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Merck) em temperatura entre 500 e 550  $^{\circ}\text{C}$ , durante 4 horas. Outro auxiliar de oxidação avaliado foi o  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (Merck).

A fase móvel utilizada para a determinação de Cl por IC foi constituída por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  P.A. (Merck) e  $\text{NaHCO}_3$  P.A. (Merck). Uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 mol  $\text{l}^{-1}$

para a regeneração da coluna supressora foi preparada a partir do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (Synth, 1,84 kg l<sup>-1</sup>, <http://www.labsynth.com.br>, Brasil).

Para a determinação de Cl por espectrofotometria, foi preparada uma solução de Hg(SCN)<sub>2</sub> 0,06% (m/v, Vetec) e NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.9H<sub>2</sub>O 3% (m/v, Art. n°3776, Merck) em HNO<sub>3</sub> 2 mol l<sup>-1</sup> (Merck).

O ajuste da força iônica para as determinações de Cl com ISE foi feito com uma solução de KNO<sub>3</sub> 2 mol l<sup>-1</sup> (Merck)

Os solventes utilizados para a determinação do teor de água por titulação Karl Fischer foram preparados de acordo com a norma ASTM D 4377 – *Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration*.<sup>117</sup> Para tanto, tolueno P.A. (0,87 kg l<sup>-1</sup>, Vetec, <http://www.vetecquimica.com.br>, Brasil) e metanol P.A. (0,79 kg l<sup>-1</sup>, Vetec) foram empregados. O reagente titulante utilizado foi o Hydranal – Composite 5 (Hydranal® - Composite 5, 1,16 kg l<sup>-1</sup>, Riedel-de Haën, <http://www.sigmaaldrich.com>, Alemanha).

Todos os materiais utilizados neste trabalho foram descontaminados por imersão em HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e em seguida lavados com água.

### 4.3 OUTROS MATERIAIS

Os materiais de quartzo utilizados para confeccionar o sistema para a piroidrólise foram feitos no Laboratório de Hialotecnica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Tubos de PTFE e rolhas de silicone foram também utilizados na construção do sistema de piroidrólise. Outros materiais comuns de laboratório como frascos de polipropileno e tubos de ensaio também foram utilizados.

O controle da vazão de ar foi feito utilizando-se um fluxômetro da *Key Instruments* (2A13, <http://www.keyinstruments.com>, EUA), com regulagem entre 0,1 e 1 l min<sup>-1</sup>. O ar carreador foi gerado a partir de uma bomba do tipo diafragma.

As análises estatísticas foram feitas utilizando o *software* Graph Pad Software®, Inc. (*Instatt 2.1*). A comparação de até duas médias foi feita através do cálculo do grau de confiança de Student (*t*), ao nível de 95%. A comparação de três

ou mais médias foi feita através da análise de variância – ANOVA, para o intervalo de confiança de 95%.

#### 4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, o procedimento de piroidrólise foi desenvolvido para a decomposição de petróleo extrapesado, resíduo atmosférico, resíduo de vácuo e coque de petróleo para a posterior determinação de Cl. As amostras foram recebidas da Gerência de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleo do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES, Petrobrás). Foram feitas decomposições de duas amostras de petróleo extrapesado, identificadas como petróleo 1 e petróleo 2, sendo que as otimizações foram feitas utilizando o petróleo 1.

As amostras de coque foram secadas em estufa em temperatura entre 104 e 110 °C, conforme a norma ASTM D 3173-03 *Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke*.<sup>118</sup> Em seguida as amostras foram cominuídas em gral de ágata e peneiradas, para a obtenção de um tamanho de partícula inferior a 103 µm.

As amostras de petróleo extrapesado e RAT foram armazenadas a temperatura ambiente e homogeneizadas em estufa a 60 e 100 °C, respectivamente, durante 30 minutos. Em seguida, com o auxílio de uma seringa, quantidades adequadas de amostra foram transferidas para o suporte de quartzo e feita a decomposição.

O RV foi homogeneizado em estufa a 150 °C. Em seguida, algumas alíquotas foram transferidas para frascos de polipropileno e resfriadas a -20 °C, por cerca de 15 minutos. Depois disso foram submetidas à moagem em moedor criogênico, durante um ciclo de dois minutos. As amostras moídas foram armazenadas sob refrigeração.

Material de referência certificado adquirido do *Community Bureau of Reference (Coking Coal – BCR 181, Institute for Reference Materials and Measurements, <http://www.irmm.jrc.be>, Bélgica)* foi utilizado para a validação dos resultados.

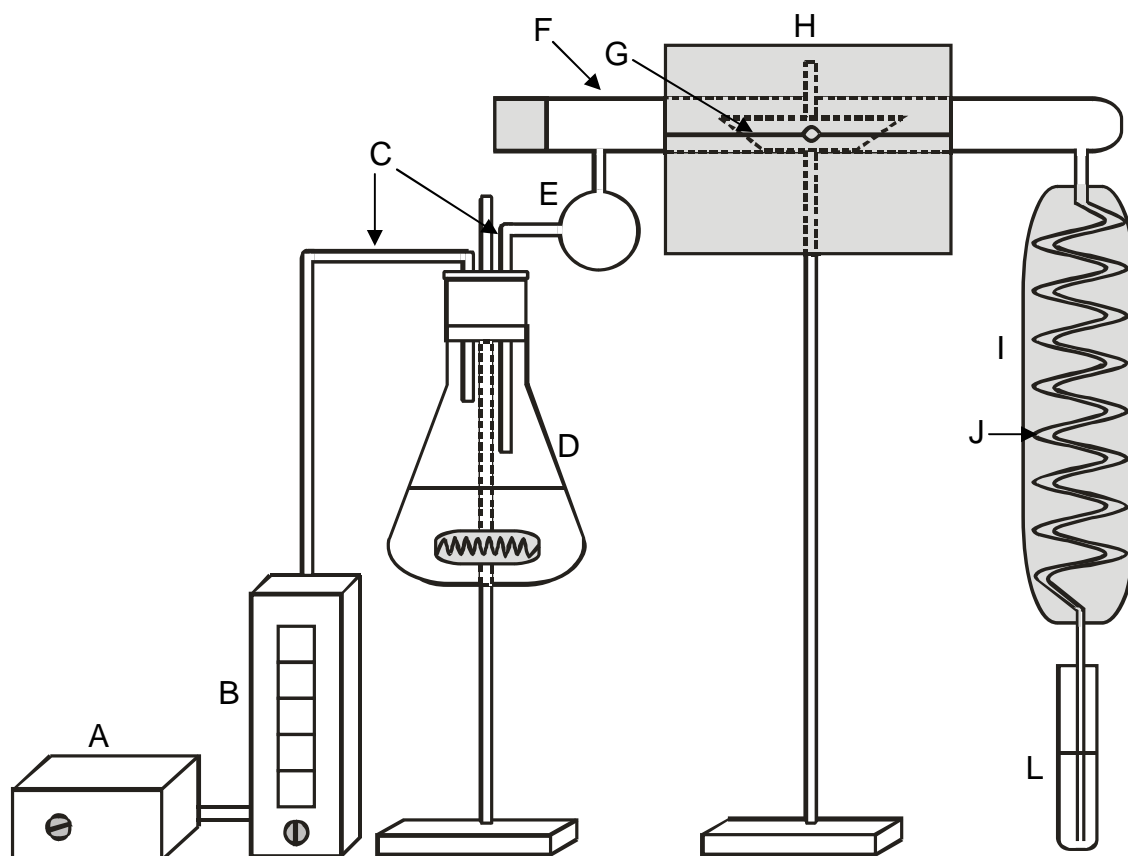
#### 4.4.1 Determinação do teor de água no petróleo

O teor de água no petróleo foi determinado segundo a norma ASTM D 4377-00 *Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration*.<sup>117</sup>

#### 4.5 SISTEMA DE PIRODRÓLISE

O sistema de pirodrolise desenvolvido pode ser visualizado na Figura 11. A configuração deste sistema foi feita baseada no sistema anteriormente desenvolvido por Dressler *al.*<sup>57</sup> e compreende as seguintes partes:

- i) bomba de diafragma (A) para geração do ar carreador;
- ii) um sistema para geração do vapor d'água (D), para o qual foi utilizado um erlenmeyer de 250 ml e uma resistência elétrica (com regulador de voltagem) para o aquecimento da água;
- iii) tubo de reação (F), de quartzo, com cerca de 28 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno, colocado dentro do forno de aquecimento eletrotérmico. Este tubo é selado em uma das extremidades com uma rolha de silicone. Por esta extremidade é introduzido o suporte de quartzo contendo a amostra (G);
- iv) frasco condensador (I), de vidro. No interior deste frasco, que é preenchido com gelo, é colocada uma serpentina de vidro (J), com cerca de 50 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno. Esta serpentina é conectada a um frasco coletor (L), o qual contém a solução absorvedora.

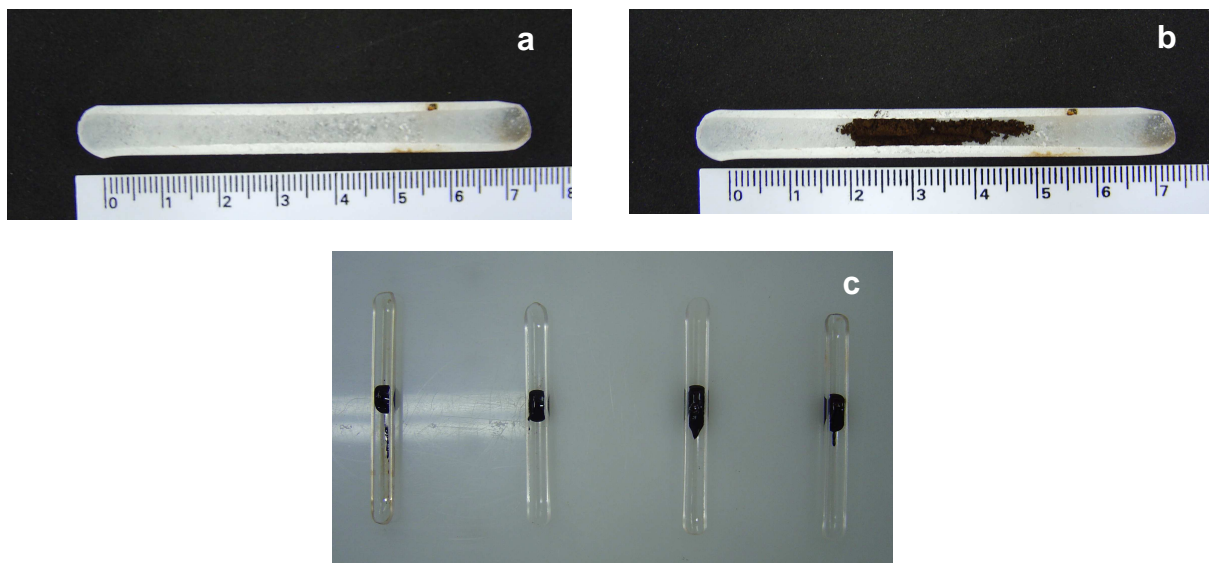


**Figura 11.** Sistema de piroidrólise usado para decomposição de amostras de coque, petróleo extrapesado, RV e RAT. A) bomba; B) fluxômetro; C) conectores de PTFE; D) sistema para a geração do vapor d'água; E) frasco retentor de gotas d'água; F) reator de quartzo; G) suporte de quartzo; H) forno; I) frasco condensador; J) serpentina; L) frasco coletor.

Para evitar que gotas grandes de água entrem no reator, uma câmara de vidro (E) foi colocada entre o reator e o sistema de geração de vapor. A medição da temperatura foi feita com um termopar colocado no centro do forno, ao lado do reator de quartzo.

As conexões entre as partes do sistema foram feitas com tubos de PTFE (C). O gás carreador utilizado foi ar comprimido, cuja vazão foi controlada através de um fluxômetro (B). A vazão do gás e a quantidade de vapor d'água gerado foram otimizados.

As amostras foram introduzidas no tubo de reação sobre um suporte de quartzo, no formato de uma barqueta, de cerca de 7 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro interno, como pode ser visto na Fig. 12. Após cada decomposição, os suportes foram lavados com água e depois com  $\text{HNO}_3$  10% (v/v).



**Figura 12.** Fotos dos suportes de quartzo utilizados para a introdução das amostras no tubo de reação. a) suporte sem amostra, b) suporte com amostra de resíduo de vácuo, c) suportes com amostra de petróleo.

Após a decomposição da amostra, o sistema foi deixado arrefecer até temperatura inferior a 100 °C, para a decomposição da amostra seguinte. Para tornar esta etapa mais rápida, ar comprimido foi introduzido no forno, a fim de auxiliar no arrefecimento.

#### **4.6 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA DECOMPOSIÇÃO DA AMOSTRA POR PIRODRÓLISE**

Após a montagem do sistema de piroidrólise, o qual envolveu principalmente o desenvolvimento do reator, os principais parâmetros que influenciam na reação de piroidrólise foram avaliados.

##### **4.6.1 Avaliação da temperatura de liberação do cloro**

A temperatura em que ocorre a liberação de cloro foi estudada num intervalo entre 550 e 1050 °C, utilizando cerca de 150 mg de amostra de coque. Para tanto  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  50 mmol l<sup>-1</sup> foi utilizado como solução absorvedora e o cloro foi

determinado nas soluções das amostras decompostas em cada temperatura. Para este estudo, o tempo de reação foi fixado em 13 minutos.

#### **4.6.2 Avaliação da solução absorvedora**

Para o estudo da solução absorvedora mais adequada para absorção de cloro foram avaliadas soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  de 25 a 100  $\text{mmol l}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 25 a 100  $\text{mmol l}^{-1}$  e somente água. Para este estudo foi utilizada amostra de coque e a escolha da melhor solução foi feita em função dos resultados obtidos para a determinação de cloro. Adicionalmente foi feita também a determinação do pH das soluções, antes e após o procedimento de decomposição.

#### **4.6.3 Avaliação do tempo de aquecimento do reator**

O tempo de aquecimento foi estudado, a partir de 2,5 min até 13 min. Para tanto, foi estabelecido como tempo zero o instante em que foi atingida a temperatura, previamente estabelecida, na qual foi observada a liberação de cloro. Este estudo foi feito através da determinação de cloro em coque, utilizando a melhor solução absorvedora anteriormente estabelecida.

#### **4.6.4 Avaliação da massa de amostra**

A quantidade máxima de cada amostra que pode ser decomposta com o sistema desenvolvido também foi avaliada através da determinação de cloro, utilizando uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  50  $\text{mmol l}^{-1}$  como solução absorvedora.

#### **4.6.5 Avaliação do uso de um auxiliar para a liberação do cloro**

A influência da presença de acelerador na liberação do cloro também foi avaliada, através da determinação de cloro nas diferentes amostras. Para tanto,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , preparado pelo aquecimento de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  em estufa a 550 °C por 4 horas, foi

utilizado na proporção 1:1. Na decomposição do RV e do petróleo,  $\text{HNO}_3$  concentrado e  $\text{MgNO}_3$ , além do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , foram avaliados como auxiliares de oxidação.

#### **4.6.6 Avaliação da necessidade da presença de vapor d'água para a liberação de cloro**

Foi feito um estudo para estabelecer a necessidade da presença de vapor d'água para a decomposição das amostras de coque, petróleo e RV. Este estudo foi feito nas melhores condições (tempo, solução absorvedora, temperatura e massa de amostra) estabelecidas anteriormente.

#### **4.6.7 Validação do procedimento de decomposição desenvolvido**

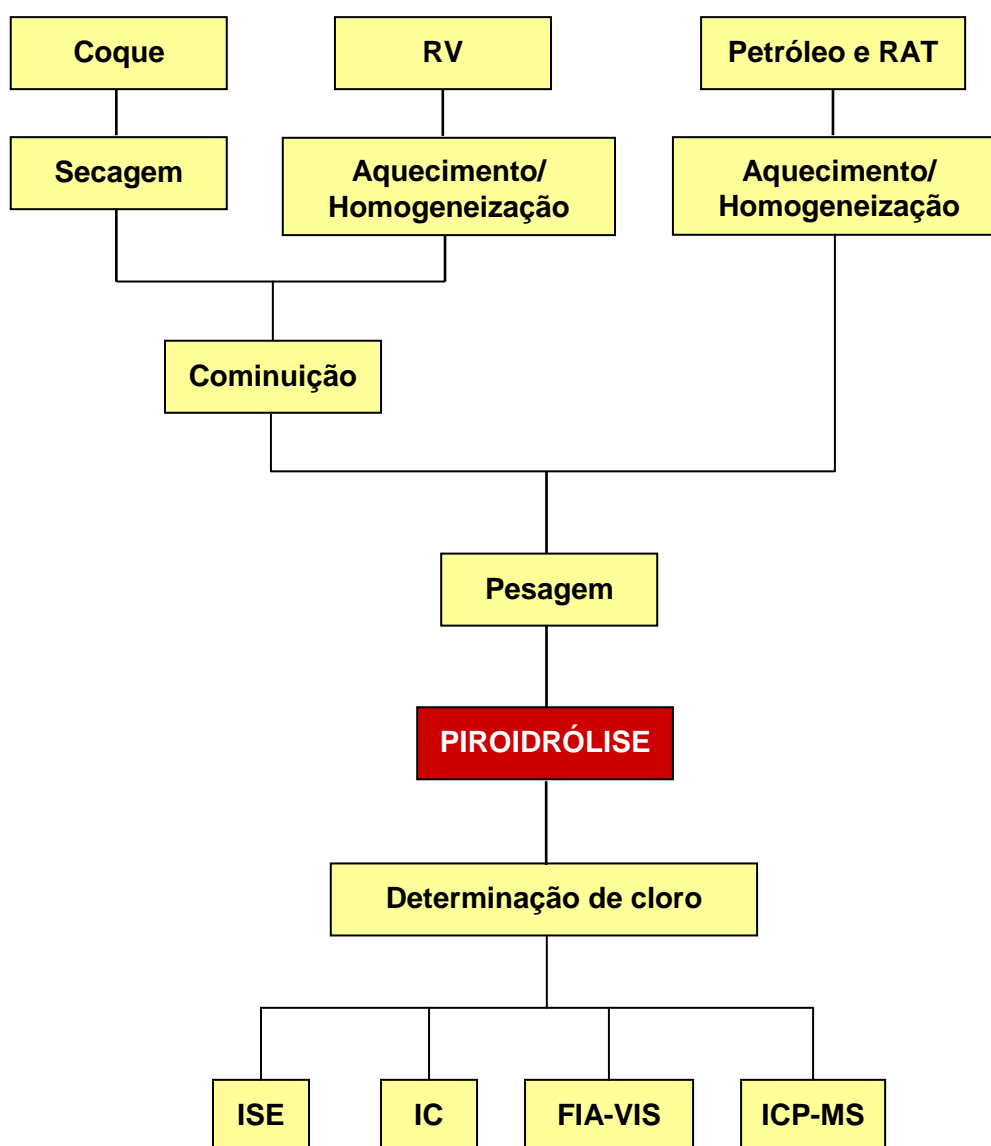
A validação dos resultados obtidos para a determinação de Cl em coque, resíduo de vácuo e petróleo foi feita através da decomposição de CRM (*Coking coal* – BCR 181) e determinação por ICP-MS. Também foi feita a decomposição das amostras por combustão iniciada por microondas<sup>81</sup> e posterior determinação Cl por IC, para a comparação dos resultados. Adicionalmente, foi feita a determinação de Cl, segundo a norma ASTM D 6470-04 *Standard test method for salt in crude oils (potentiometric method)*.<sup>9</sup>

### **4.7 RESUMO DO PROCEDIMENTO DESENVOLVIDO PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO**

No fluxograma da Fig. 13 estão demonstradas, resumidamente, as etapas seguidas neste trabalho. Após o procedimento de secagem e cominuição (coque e RV) e aquecimento e homogeneização (petróleo e RAT), a amostra foi pesada (50 a 250 mg) sobre o suporte de quartzo. Quando  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgNO}_3$  ou  $\text{HNO}_3$  foram utilizados, estes foram adicionados sobre a amostra, após a pesagem. Com auxílio de uma pinça e uma haste metálica, a amostra foi introduzida no interior do tubo de reação. O frasco contendo 10 ml da solução absorvedora foi conectado à saída do condensador e a vazão do ar carreador ajustada. A seguir foi dado início ao sistema de aquecimento do forno e do gerador de vapor d'água.



Depois de transcorrido o tempo necessário, o sistema de aquecimento foi desligado e o frasco contendo a solução absorvedora com os produtos da decomposição foi removido. A solução foi então transferida para um frasco de polipropileno e aferida a 20 ml. Em seguida foi feita a determinação de cloro por ICP-MS. Os resultados obtidos por piroidrólise foram comparados com os resultados obtidos por decomposição por combustão iniciada por microondas. Também foi feita a decomposição de CRM e o resultado comparado com o valor certificado.



**Figura 13.** Fluxograma mostrando as etapas seguidas durante o preparo das amostras de coque, petróleo, RV e RAT para a determinação de cloro.

## **5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

*Neste capítulo são descritas e discutidas as otimizações feitas no sistema de piroidrólise desenvolvido para a decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado para a determinação de Cl. Inicialmente é descrita a otimização dos parâmetros relacionados ao uso de cela dinâmica de reação em função do  $^{35}\text{Cl}$  e do  $^{37}\text{Cl}$ . Em seguida são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os principais parâmetros relacionados ao procedimento de decomposição que foram avaliados. Finalmente, são apresentados os parâmetros de mérito obtidos e também a validação dos resultados, por comparação com material de referência certificado e com outra técnica de decomposição e determinação de Cl.*

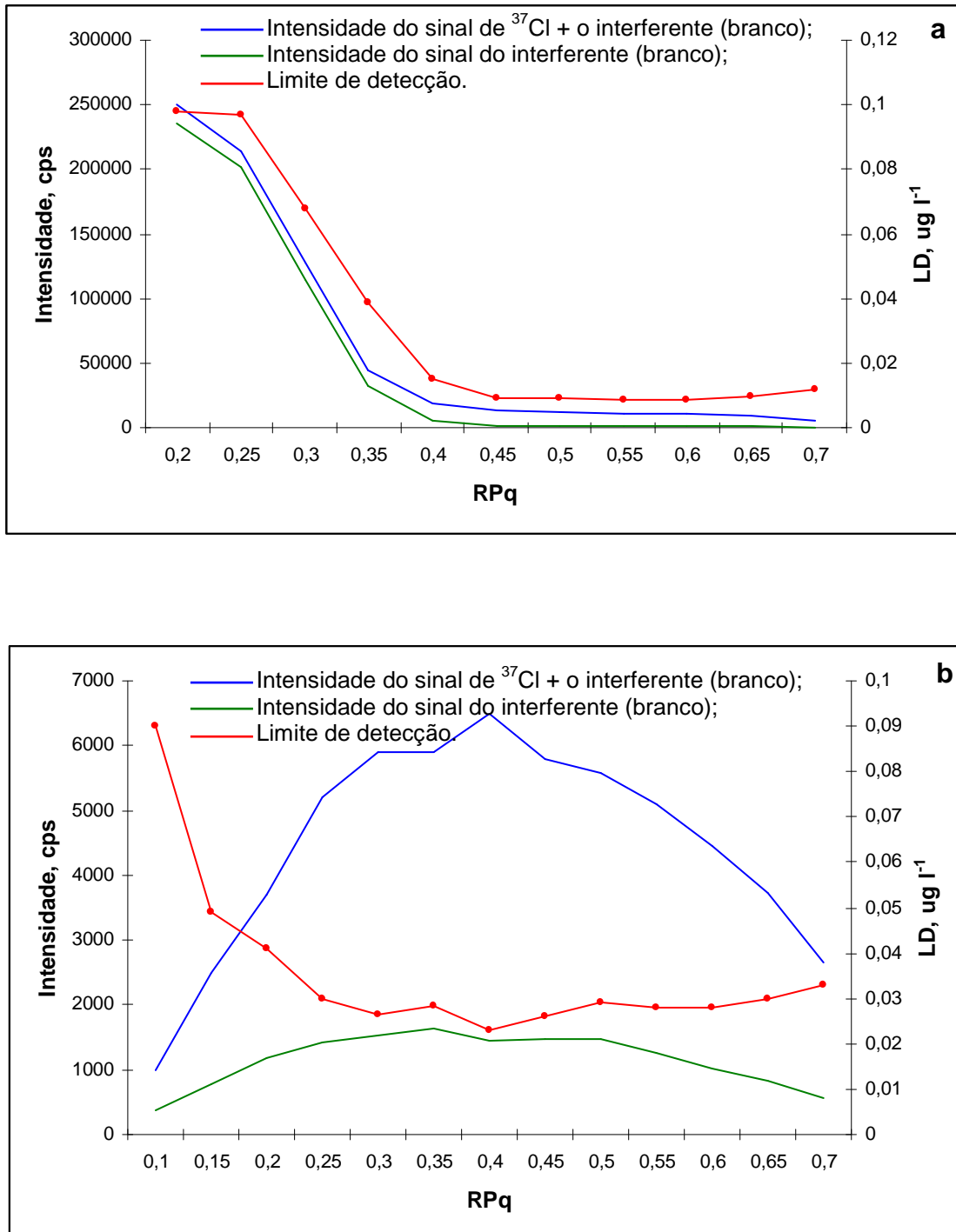
## 5.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO ICP-MS COM CELA DE REAÇÃO

O cloro sofre forte interferência espectral devido a espécies poliatômicas. O isótopo  $^{37}\text{Cl}$ , que também é o isótopo menos abundante do elemento, é o mais influenciado, por sofrer forte interferência da espécie  $^{36}\text{Ar}^1\text{H}$ . As possíveis espécies poliatômicas interferentes sobre o  $^{35}\text{Cl}$  são  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^1\text{H}$  e  $^{34}\text{S}^1\text{H}$ .<sup>119</sup> Embora a formação de espécies triatômicas seja menos freqüente, possivelmente a espécie  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^1\text{H}$  seja a principal interferente sobre o  $^{35}\text{Cl}$ , pela abundância do O, como contaminante do Ar do plasma e por estar presente em todas as soluções aquosas.

A necessidade de melhorar o desempenho das determinações por ICP-MS, levou ao desenvolvimento das celas de colisão/reação, no final da década de 1990, as quais usam colisões e/ou reações íon-molécula, em fase gasosa, para quebrar as ligações de espécies poliatômicas, antes de sua entrada no analisador de massas. Os produtos destas reações são então eliminados pela aplicação de radiofreqüência (RF), de amplitude pré-estabelecida, ao quadrupolo da cela de reação. A freqüência da RF é ajustada para cada faixa de  $m/z$  de acordo com o “parâmetro de rejeição”  $q$  (RPq). Adicionalmente, um potencial de corrente contínua (DC) pode ser aplicado ao quadrupolo da cela de reação. A amplitude deste potencial é controlada pelo “parâmetro de rejeição”  $a$  (Rpa).<sup>104</sup> Na prática, é ajustada uma condição em que os interferentes possam ser eliminados e os íons dos elementos que se quer determinar sigam em direção ao separador de massas. Com isso, é possível aumentar a razão sinal/ruído, o que possibilita a obtenção de limites de detecção mais baixos.

Embora não tenha sido encontrado na literatura nenhum trabalho sugerindo o uso de cela de reação para a eliminação de interferências devido a íons poliatômicos sobre o Cl, neste trabalho seu uso foi avaliado para ambos os isótopos do elemento ( $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$ ), utilizando  $\text{NH}_3$  como gás de reação. Para tanto, o equipamento de ICP-MS foi otimizado no modo DRC, ou seja, operando com cela de reação. A vazão de  $\text{NH}_3$  foi ajustada para  $0,35 \text{ l min}^{-1}$ . O Rpa foi mantido constante ( $a = 0,0$ ) e o RPq ajustado, cujos gráficos da otimização podem ser vistos na Fig. 14. Esta otimização foi feita com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $750 \text{ mmol l}^{-1}$  (branco/interferente) e uma solução de Cl na concentração de  $5 \text{ mg l}^{-1}$  em  $750 \text{ mmol}$

$I^{-1}$  de  $NH_4OH$  (interferente + analito). A Fig. 14a corresponde ao gráfico da otimização do RPq para o  $^{35}Cl^+$ , enquanto que a Fig. 14b corresponde ao gráfico da otimização do RPq para o  $^{37}Cl^+$ .



**Figura 14.** Gráficos da otimização do RPq. a)  $^{35}Cl$ ; b)  $^{37}Cl$ . RF: 1350 W, vazão do gás de nebulização:  $1,15 \text{ l min}^{-1}$ , vazão da amostra:  $1 \text{ ml min}^{-1}$ .

Observando a Fig. 14a, correspondente ao  $^{35}\text{Cl}^+$ , é possível perceber a diminuição do sinal do interferente (linha verde) e também a diminuição do sinal do analito mais o interferente (linha azul) com o aumento do RPq, ou seja, a partir de um RPq em torno de 0,45 a intensidade do sinal do interferente, está muito próximo de zero, predominando a intensidade do sinal do analito. Da mesma forma, esta tendência é seguida pelo limite de detecção (linha vermelha), pois à medida que o interferente é eliminado, um menor limite de detecção é obtido. O valor do RPq de 0,5 foi então selecionado, para o qual o limite de detecção teórico (calculado pelo programa do instrumento) é em torno de  $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$ .

Para o  $^{37}\text{Cl}^+$  (Fig. 14b) pode ser observado o aumento da intensidade do sinal do analito mais o interferente (linha azul) e também do interferente (linha verde) com o aumento do RPq, com uma diferença significativa entre os dois, e em seguida a diminuição de ambos. Estabeleceu-se o RPq de 0,4 para este isótopo, onde o sinal do analito é mais intenso, para o qual o LD teórico é em torno de  $0,03 \mu\text{g l}^{-1}$ .

Pela análise dos dois gráficos (Figs. 14a e 14b), poderia ser esperado um resultado satisfatório para o  $^{37}\text{Cl}^+$ , ou seja, com sensibilidade muito próxima ao  $^{35}\text{Cl}^+$ . No entanto, na prática este comportamento não foi observado, como pode ser visto através dos limites de detecção obtidos para ambos os isótopos (calculados a partir do critério de  $3\sigma$ , onde o  $\sigma$  corresponde ao desvio padrão de 10 medições consecutivas do branco), conforme a Tabela 3.

**Tabela 3.** Limites de detecção obtidos para o  $^{35}\text{Cl}^+$  e para o  $^{37}\text{Cl}^+$  com o equipamento de ICP-MS operando no modo DRC e no modo *standard*.

Isótopo	LD (modo DRC), $\mu\text{g l}^{-1}$	LD (modo <i>standard</i> ), $\mu\text{g l}^{-1}$
$^{35}\text{Cl}$	15	75
$^{37}\text{Cl}$	500	5000

Como pode ser observado na Tabela 3, há uma diminuição de 5 vezes no LD obtido com o  $^{35}\text{Cl}^+$  no modo DRC. Por outro lado, no caso do  $^{37}\text{Cl}^+$ , mesmo no modo DRC, o limite de detecção obtido é relativamente alto, não sendo adequado para a determinação de Cl nas amostras estudadas e decompostas por piroidrólise.

## 5.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NO PETRÓLEO EXTRAPESADO

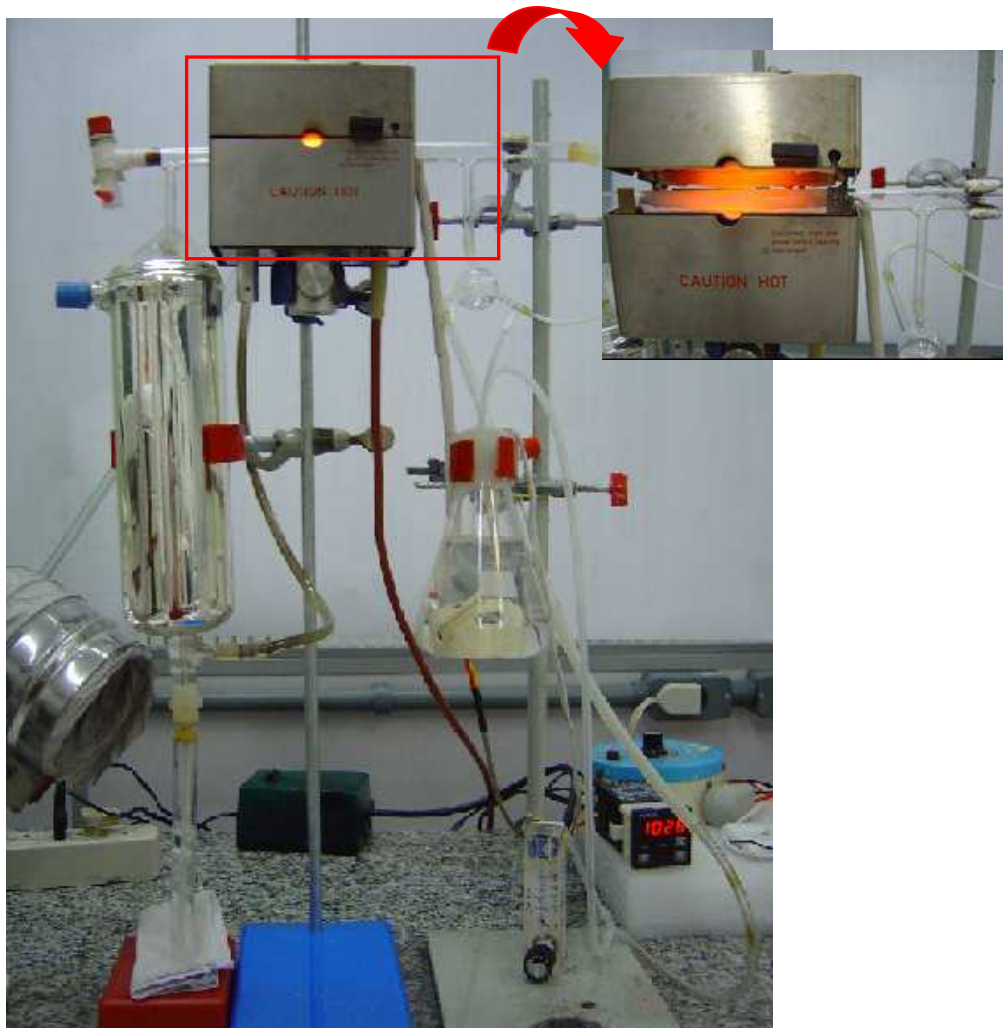
A água no petróleo está presente na forma de emulsões do tipo água-óleo. Estas emulsões são estabilizadas por vários compostos que estão presentes naturalmente no petróleo bruto, como asfaltenos, surfactantes naturais e argila.<sup>120</sup> O sal presente no petróleo está dissolvido na água emulsionada. Os petróleos 1 e 2 utilizados neste trabalho possuem um teor de água de  $9,98\% \pm 0,63\%$  e  $30,94\% \pm 1,04\%$  (m/m), respectivamente, sendo o desvio padrão referente a 3 determinações. O teor de água foi levado em consideração no cálculo da concentração de Cl no petróleo. Na amostra de resíduo de vácuo não foi feita a determinação do teor de água, porque a norma ASTM D 4377 não é adequada para este tipo de material. Entretanto, uma vez que esta fração é obtida em temperaturas superiores a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o teor de água é desprezível.

## 5.3 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE PIRODRÓLISE

Na Fig. 15 está mostrada uma foto do sistema de piroidrólise desenvolvido. A avaliação inicial deste sistema consistiu no ajuste da quantidade de vapor d'água introduzido no reator, controlada através do ajuste da quantidade de vapor gerado e do ajuste da vazão de ar. Para evitar que gotas de água sejam carregadas diretamente sobre a amostra, as quais podem levar a perda devido à projeção da amostra, um pequeno frasco "esférico" de vidro foi adaptado entre o sistema de geração de vapor (Fig. 11, E) e o reator.

A vazão de ar foi ajustada para que a quantidade de vapor transferida para o reator fosse suficiente para a liberação do Cl e também para permitir a decomposição adequada da amostra. Sendo assim, no início do ciclo de aquecimento do reator, a vazão do ar foi ajustada em  $0,1\text{ l min}^{-1}$ , até ser atingida a temperatura de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A seguir, a vazão foi aumentada para  $0,2\text{ l min}^{-1}$ . Com isso, ao final do programa de decomposição, aproximadamente 5 ml de condensado foram recolhidos no frasco coletor. A vazão de ar mais baixa até  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi ajustada principalmente em função da decomposição do RV e do petróleo extrapesado. Para estas amostras, ocorre a volatilização de parte da matriz entre  $200$  e  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por isso, com a vazão mais baixa, o tempo de residência da matriz no interior do reator é

maior levando a uma decomposição mais efetiva, evitando a projeção da amostra. No detalhe da Fig. 15 está mostrado o forno aberto, durante uma etapa de decomposição.



**Figura 15.** Foto do sistema de pirolíse desenvolvido. No detalhe, é mostrado o forno aberto aquecido a cerca de 950 °C, durante uma decomposição.

A taxa de aquecimento também foi otimizada, principalmente para a decomposição do petróleo extrapesado e do RV. Para estas amostras, foi empregado um aquecimento mais lento, até cerca de 700 °C, de aproximadamente 100 °C min<sup>-1</sup>. A partir daí, a taxa de aquecimento foi aumentada para cerca de 200 °C min<sup>-1</sup>. Para a decomposição do coque, a taxa de aquecimento foi ajustada em aproximadamente 200 °C min<sup>-1</sup>, desde o início do ciclo de aquecimento, uma vez que para esta amostra foi observada pouca liberação de compostos voláteis, durante toda a etapa de aquecimento. A taxa de aquecimento foi otimizada para cada tipo de

amostra através da observação visual da evolução de compostos voláteis de cor amarelada durante o ciclo de aquecimento.

Taflick<sup>58</sup> utilizou dois frascos coletores para melhorar a absorção principalmente de bromo e iodo conforme descrito no item 2.3.1.2. Para garantir a absorção quantitativa do cloro, na forma de cloreto, sem a utilização dos dois frascos, foi utilizado um frasco mais comprido, contendo 10 ml de solução absorvedora. Com isso, o volume de líquido percolado pelo gás é maior, o que certamente favorece a melhor absorção do analito.

Após terem sido feitos estes ajustes iniciais, os principais parâmetros que influenciam na reação de piroidrólise e também na absorção dos produtos da reação, como temperatura de liberação do cloro da amostra, quantidade de amostra, solução absorvedora, tempo de aquecimento, necessidade da presença de vapor d'água e necessidade do uso de um acelerador ou auxiliar de oxidação foram otimizados. Todas as decomposições foram feitas em quadruplicata ( $n = 4$ ). A maioria destes parâmetros foi avaliada através da decomposição de coque, sendo estes posteriormente ajustados para o RV, RAT e o petróleo extrapesado, e as determinações de Cl foram feitas por ICP-MS.

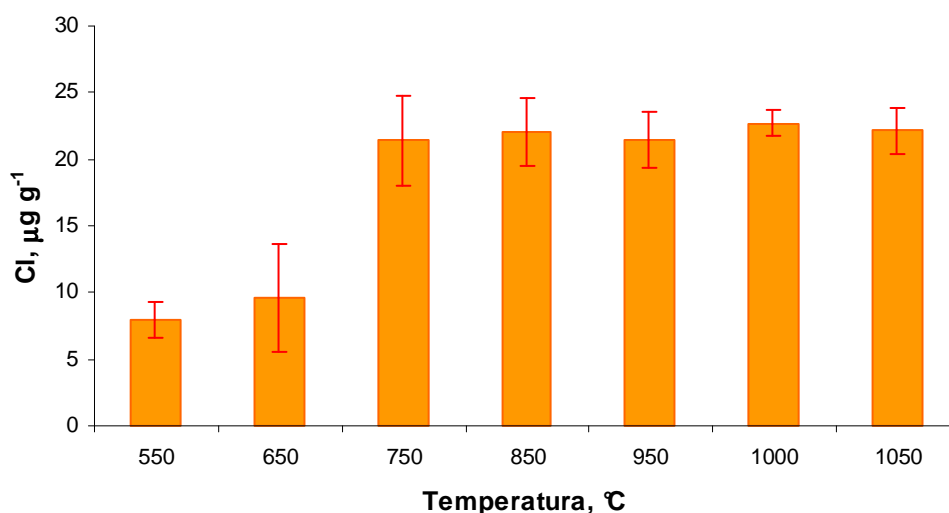
Como a reação de piroidrólise depende, também, da forma química como o elemento está na matriz da amostra, testes de recuperação de analito não foram feitos, uma vez que estes poderiam levar a resultados diferentes dos observados para a matriz e levar a conclusões incorretas. Por isso, para evitar um consumo excessivo de material de referência certificado, inicialmente foi feita a decomposição do coque por combustão iniciada por microondas e a determinação de Cl por IC.<sup>81</sup> A concentração de Cl no coque foi  $21,9 \pm 1,6 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Depois de otimizados todos os parâmetros, os resultados foram validados por comparação com CRM. Adicionalmente, foi feita a determinação de Cl por IC nas amostras decompostas por piroidrólise. A determinação de Cl no petróleo foi feita também segundo a norma ASTM D 6470-04 *Standard test method for salt in crude oils (potentiometric method)*.<sup>9</sup>



### 5.3.1 Temperatura de liberação do cloro

Segundo Warf *et al.*<sup>15</sup> a reação de piroidrólise é termodinamicamente favorecida em temperaturas superiores a 500 °C e a liberação de Cl ocorre entre 700 e 800 °C. Por isso, neste trabalho, o estudo da temperatura de liberação do Cl foi iniciado a partir de 550 °C (Fig. 16). Para tanto, cerca de 150 mg de coque foi utilizado e, como o tempo de reação e a solução absorvedora ainda não haviam sido estudados, utilizou-se uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  50 mmol l<sup>-1</sup> e o tempo foi fixado em 13 minutos, baseado no trabalho de Taflick,<sup>58</sup> no qual um sistema parecido de piroidrólise havia sido utilizado.



**Figura 16.** Efeito da temperatura na liberação do Cl. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 13 minutos, solução absorvedora  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  50 mmol l<sup>-1</sup> e 150 mg de coque. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

Como pode ser observado na Fig. 16, a partir de 750 °C não ocorre aumento na concentração de Cl. Com isso, é possível concluir que a partir desta temperatura ocorre a liberação completa do elemento. Estes resultados estão em acordo com os obtidos em outros trabalhos na literatura.<sup>15,122</sup> Cabe ressaltar que o termopar utilizado para fazer as medições de temperatura é colocado no centro do forno, no lado externo do reator. Assim, possivelmente a temperatura no interior do reator é um pouco inferior à temperatura medida.

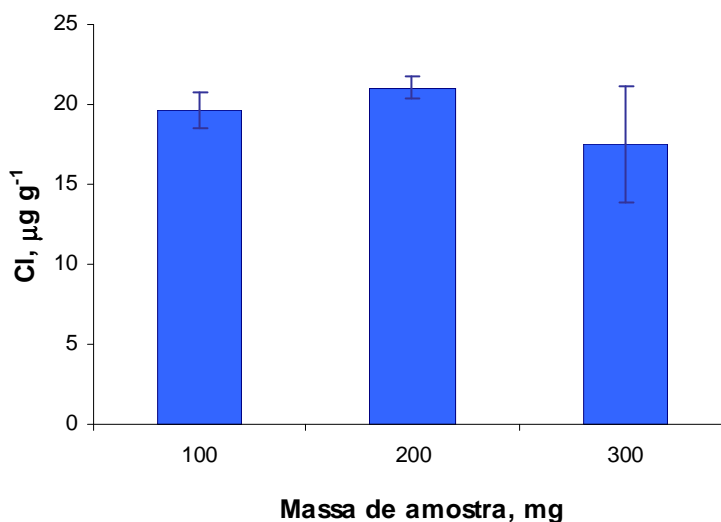
Embora a partir de 750 °C já ocorre a liberação do Cl, nesta temperatura ainda não é observada a pirólise completa do coque, pois um resíduo permanece no

suporte da amostra após a etapa de decomposição. Como pode ser observado na Fig. 16, o desvio padrão é menor em torno de 1000 °C, o que possivelmente ocorre porque o aquecimento do forno não é uniforme em toda a sua extensão. Foram feitas medições de temperatura ao longo do forno e constatou-se que há uma diferença de cerca de 300 °C entre o centro do forno e a extremidade deste, e de cerca de 200 °C entre o centro do forno e o final do suporte da amostra. Por isso, foi estabelecida a temperatura entre 950 e 1000 °C como a melhor temperatura para a liberação do Cl, de modo a evitar a incompleta liberação do analito, principalmente, quando massas maiores de amostras são utilizadas. Para o RV e para o petróleo a decomposição da amostra é verificada em temperaturas inferiores, mas, mesmo assim, a mesma temperatura foi utilizada, principalmente devido à diferença de temperatura entre o centro e as extremidades do forno, uma vez que, com o aquecimento, estas amostras fluem rapidamente, passando a ocupar quase todo o espaço do suporte da amostra.

Foi feita a comparação entre a concentração média de Cl obtida por piroidrólise a 1000 °C ( $22,7 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$ ) com o resultado obtido por MIC-IC ( $21,9 \pm 1,6 \mu\text{g g}^{-1}$ ), através do teste *t-Student*. Com isso, foi concluído que não houve diferença significativa para o intervalo de confiança de 95%.

### 5.3.2 Massa de amostra

A quantidade máxima de amostra que pode ser decomposta é importante, por depender, principalmente, das dimensões do forno e, conseqüentemente, do reator. Inicialmente foi feito um estudo da quantidade máxima de coque que poderia ser decomposto. Para tanto, uma solução absorvedora de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  50 mmol l<sup>-1</sup> foi utilizada e a piroidrólise conduzida a uma temperatura entre 950 e 1000 °C. Na Fig. 17 pode ser observado o efeito da massa de amostra na decomposição do coque.



**Figura 17.** Efeito da massa de amostra na decomposição do coque. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 13 minutos, solução absorvedora  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $50 \text{ mmol l}^{-1}$  e temperatura entre 950 e 1000 °C. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

A avaliação estatística (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de 95%,  $p < 0,05$ ) entre as concentrações determinadas utilizando as três diferentes massas de amostra mostrou que as médias não diferem estatisticamente entre si. No entanto, pode ser visto que com 300 mg de amostra o desvio padrão é significativamente maior. Isto pode ser atribuído ao fato de que com esta massa, o aquecimento da amostra colocada próxima à extremidade do forno não foi efetivo, de modo que a amostra que fica mais nas laterais do forno não atinge temperaturas tão elevadas, prejudicando a liberação do analito. Sendo assim, para a decomposição de coque, a utilização de massas de amostra de até 250 mg possibilita a obtenção de resultados mais exatos e precisos.

Para a decomposição do RV e do petróleo extrapesado, resultados mais precisos foram obtidos quando massas de amostra de até 200 mg foram decompostas. Isto se deve ao fato de que estes materiais se tornam fluidos a partir de 150 °C e quando quantidades maiores de amostra são utilizadas pode ocorrer a sua projeção para fora do suporte da amostra. Em contato com as paredes mais frias, nas extremidades do reator, a decomposição da amostra acaba sendo incompleta. Na Fig. 18 pode ser vista uma foto do sistema durante a decomposição de cerca de 300 mg de petróleo.



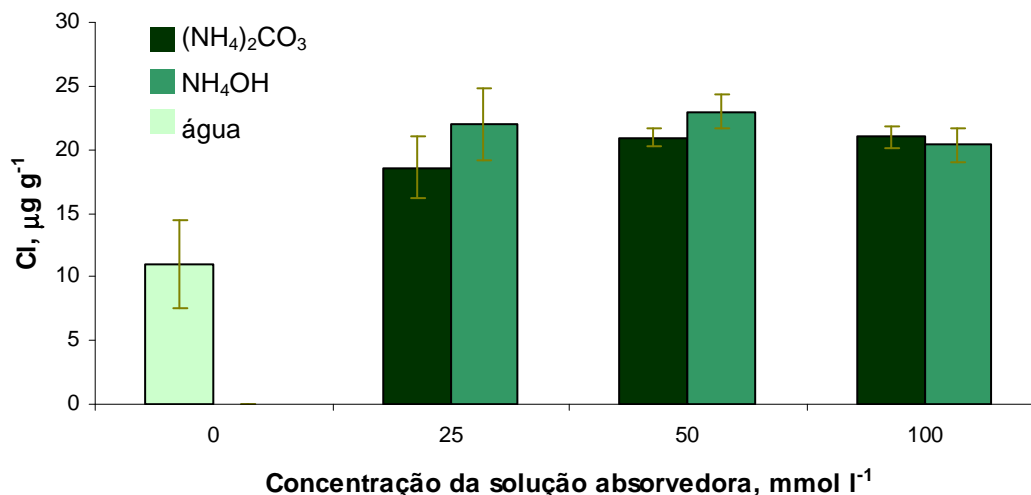
**Figura 18.** Foto da saída do reator, onde pode ser observado o acúmulo de material não decomposto, na região escura do tubo de quartzo, entre o forno e o condensador. Condições de piroidrólise: tempo de reação de 13 min; massa de amostra de 300 mg; temperatura entre 950 a 1000 °C.

Como pode ser observado na Fig. 18, ocorre acúmulo de material não decomposto na saída do reator, o que leva a incompleta recuperação do analito. Possivelmente, a recuperação incompleta do analito ocorre devido à decomposição incompleta ou devido à adsorção do Cl no resíduo.

### 5.3.3 Solução absorvedora

As soluções absorvedoras alcalinas são empregadas na maioria dos trabalhos onde é descrito o uso de piroidrólise para o preparo da amostra para a determinação de halogênios. Na piroidrólise, especialmente para os elementos onde ocorre a formação de ácidos voláteis, estes são neutralizados na presença de soluções absorvedoras alcalinas formando os respectivos sais, de forma que o pH final da solução é mantido acima de 7. As soluções absorvedoras normalmente empregadas para a absorção do HCl gerado na reação de piroidrólise são  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , NaOH e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .<sup>12,14,41,43,44,46,48</sup> Neste trabalho buscou-se otimizar o procedimento de decomposição em função de uma solução absorvedora que também fosse compatível com as determinações de cloro por ICP-MS. Desta forma, o uso de soluções contendo sódio foi evitado porque a presença de altas concentrações deste elemento ocasiona problemas como supressão do sinal do analito e deposição sobre a interface do instrumento e com isso erros nas determinações.<sup>122</sup> Portanto, optou-se por avaliar soluções com diferentes

concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , além de  $\text{H}_2\text{O}$ . Os resultados obtidos através da determinação de Cl nas soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e em água estão demonstrados na Fig. 19.



**Figura 19.** Avaliação da solução absorvedora. Condições de piroidólise: tempo de reação de 13 minutos, massa de amostra de cerca de 200 mg e temperatura entre 950 e 1000 °C. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

A avaliação estatística destes resultados (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de 95%,  $p < 0,05$ ) mostrou que os resultados obtidos para as diferentes soluções não diferem estatisticamente entre si, exceto quando somente água foi utilizada. No entanto, o desvio padrão é maior para ambas as soluções na concentração de 25 mmol l<sup>-1</sup>. Foram feitas determinações de pH nas soluções obtidas após a decomposição do coque nas concentrações mostradas na Fig. 19 e também nas decomposições feitas utilizando água como solução absorvedora. Adicionalmente, foi feita também a decomposição do coque utilizando como solução absorvedora  $\text{NH}_4\text{OH}$  750 mmol l<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos para a determinação de pH nas diferentes soluções, antes e após a decomposição, bem como as concentrações de Cl estão demonstrados na Tabela 4.

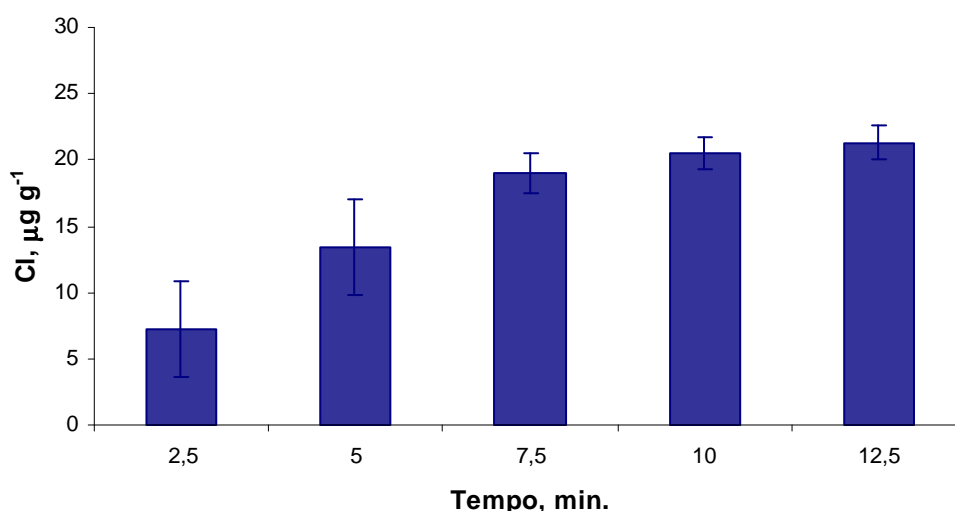
**Tabela 4.** Resultados obtidos para a determinação de Cl após decomposição de coque por piroidrólise, nas diferentes soluções absorvedoras, relacionados com o pH inicial e final das soluções. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

Solução		Cl, $\mu\text{g g}^{-1}$	pH <sub>inicial</sub>	pH <sub>final</sub>
Água		11,2 $\pm$ 3,4	5,7 $\pm$ 0,10	2,5 $\pm$ 0,08
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , mmol l <sup>-1</sup>	25	18,6 $\pm$ 2,5	8,8 $\pm$ 0,15	7,9 $\pm$ 0,11
	50	21,0 $\pm$ 0,8	8,8 $\pm$ 0,13	8,0 $\pm$ 0,10
	100	21,0 $\pm$ 0,9	8,8 $\pm$ 0,15	8,1 $\pm$ 0,12
NH <sub>4</sub> OH, mmol l <sup>-1</sup>	25	22,0 $\pm$ 2,8	10,6 $\pm$ 0,20	7,5 $\pm$ 0,09
	50	22,9 $\pm$ 1,3	10,9 $\pm$ 0,17	7,9 $\pm$ 0,10
	100	20,4 $\pm$ 1,3	10,7 $\pm$ 0,16	8,8 $\pm$ 0,15
	750	20,8 $\pm$ 1,3	11,4 $\pm$ 0,09	8,5 $\pm$ 0,02

Através da avaliação das concentrações de Cl apresentados na Tabela 4 foi possível perceber que a concentração de Cl determinada após a decomposição utilizando água como solução absorvedora é significativamente inferior. O mesmo foi constatado através da avaliação estatística (teste *t*-Student, intervalo de confiança de 95%,  $p < 0,05$ ), o que indica que houve a absorção incompleta do analito. De acordo com a avaliação dos valores de pH pode-se perceber que o pH inicial e o final para a água estão abaixo de 7. Isto comprova o que foi discutido anteriormente, ou seja, para garantir a recuperação de Cl em decomposições por piroidrólise é fundamental a utilização de soluções alcalinas como soluções absorvedoras. Pode-se concluir também que resultados mais exatos e precisos são obtidos utilizando-se (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NH<sub>4</sub>OH com concentração superior a 50 mmol l<sup>-1</sup>. Porém, optou-se pela utilização de NH<sub>4</sub>OH 50 mmol l<sup>-1</sup> para as otimizações seguintes, por ter sido observada uma maior precisão nos resultados obtidos para a determinação de Cl por ICP-MS, o que pode estar relacionado com a influência do carbono no plasma<sup>123</sup> ou talvez pela diminuição do efeito de memória com o uso da solução de NH<sub>4</sub>OH<sup>107</sup>. A comparação entre os resultados obtidos por piroidrólise (NH<sub>4</sub>OH 50 mmol l<sup>-1</sup>) e MIC-IC através do teste *t*-Student, para o intervalo de confiança de 95%, mostrou que estes não diferem estatisticamente entre si.

### 5.3.4 Tempo de aquecimento do reator

O tempo de reação é outro importante parâmetro que foi avaliado para a otimização do procedimento de decomposição por piroidrólise. É importante ressaltar que este deve ser suficiente para a liberação completa do analito da matriz e também para a “limpeza” do sistema com vapor d’água, evitando assim efeito de memória do analito no ciclo de decomposição subsequente. O tempo de aquecimento do reator utilizado na maioria dos trabalhos envolvendo a decomposição de amostras para a determinação de Cl é entre 5 e 30 minutos.<sup>14,43,48</sup> Por isso, o tempo de aquecimento foi avaliado a partir de 2,5 minutos (Fig. 20), empregando coque para a decomposição. A solução absorvedora utilizada foi  $\text{NH}_4\text{OH}$  50  $\text{mmol l}^{-1}$ .



**Figura 20.** Avaliação do tempo de aquecimento do reator. Condições de piroidrólise: solução absorvedora  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  50  $\text{mmol l}^{-1}$ , temperatura do reator entre 950 e 1000  $^\circ\text{C}$  e 150 mg de amostra. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações

Como pode ser visto no gráfico da Fig. 20, a partir de 7,5 minutos, não é observada diferença significativa entre os resultados. O mesmo foi evidenciado através da avaliação estatística entre as médias obtidas por piroidrólise a partir desta temperatura e em comparação com a concentração de Cl determinada por MIC-IC (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de 95%,  $p < 0,05$ ).

Assim, o tempo de 10 minutos foi escolhido para as decomposições seguintes, tanto do coque como do petróleo e do RV.

### 5.3.5 Avaliação do uso de um auxiliar de oxidação

A utilização de um oxiácido como auxiliar para a liberação de halogênios, descrito na literatura como acelerador ou catalisador, é necessário principalmente para a decomposição de materiais inorgânicos, onde os halogênios estão presentes muitas vezes como integrantes de compostos bastante refratários. Mesmo tratando-se da decomposição de materiais orgânicos, foi feita também a decomposição do coque na presença de  $V_2O_5$ , na proporção 1:1. Na Tabela 5 são mostrados os resultados obtidos para a decomposição de cerca 200 mg de coque, na presença e na ausência de  $V_2O_5$ . A decomposição foi feita utilizando as demais condições estabelecidas previamente.

**Tabela 5.** Comparação dos resultados obtidos para a decomposição de coque por piroidrólise na presença e na ausência de  $V_2O_5$ . Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

Amostra	Cl, $\mu\text{g g}^{-1}$
Coque	21,3 $\pm$ 1,1
Coque + $V_2O_5$ (1:1)	20,8 $\pm$ 2,0

Foi feita a avaliação estatística entre resultados mostrados na Tabela 5 (teste *t*-Student, intervalo de confiança de 95%,  $p < 0,05$ ) e foi observado que eles não diferem estatisticamente entre si. No entanto, o desvio padrão foi mais elevado quando a decomposição foi feita na presença de  $V_2O_5$ , o que pode ser atribuído ao aumento do erro durante a pesagem, uma vez que uma etapa adicional foi necessária. Assim, é possível afirmar que a decomposição de coque pode ser feita sem a presença de um auxiliar.

As decomposições do RV e do petróleo extrapesado também foram feitas na presença e na ausência do  $V_2O_5$ , na proporção de 1:1. No entanto, a precisão entre os resultados não foi boa. Aumentou-se então a proporção do  $V_2O_5$  para 1:3 (amostra: $V_2O_5$ ), buscando inicialmente otimizar a decomposição do RV (Tabela 6), pois o comportamento acima de 150 °C é bastante semelhante ao observado para o



petróleo. As demais condições de decomposição foram as mesmas empregadas para a decomposição do coque.

**Tabela 6.** Comparação dos resultados obtidos para a decomposição de RV e petróleo extrapesado por piroidrólise na presença e na ausência de  $V_2O_5$ . Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

Amostra	Cl, $\mu\text{g g}^{-1}$
RV	
RV sem $V_2O_5$	117 $\pm$ 42,2
RV + $V_2O_5$ (1:1)	126 $\pm$ 64,8
RV + $V_2O_5$ (1:3)	123 $\pm$ 56,0
Petróleo 1	
Petróleo sem $V_2O_5$	25,1 $\pm$ 8,8
Petróleo + $V_2O_5$ (1:1)	27,0 $\pm$ 9,1

Como pode ser visto na Tabela 6, a precisão para os resultados não foi boa para nenhuma das amostras, sem e com  $V_2O_5$ , em diferentes proporções. Como não há material de referência certificado para a comparação e validação dos resultados, fez-se então a decomposição do RV e do petróleo extrapesado por combustão iniciada por microondas. Os resultados obtidos para a determinação de Cl por IC são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Resultados obtidos para Cl no RV e no petróleo extrapesado após a decomposição por combustão iniciada por microondas. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

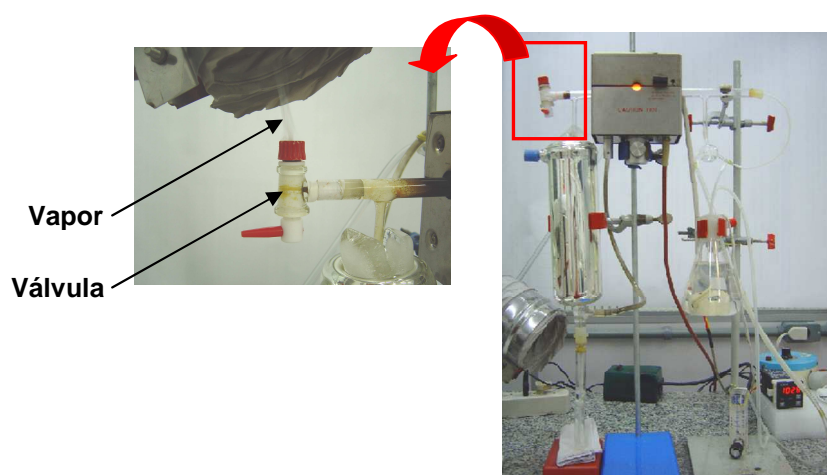
Amostra	Cl, $\mu\text{g g}^{-1}$
Coque	21,9 $\pm$ 1,6
RV	198 $\pm$ 12
Petróleo	69,7 $\pm$ 4,3

Como pode ser visto na Tabela 7 e também pela comparação estatística entre resultados, (teste *t*-Student, intervalo de confiança de 95%,  $p < 0,05$ ), o resultado obtido para o coque após decomposição por combustão é concordante com o resultado obtido para a determinação de Cl após a decomposição por piroidrólise

(Tabela 6). No entanto, os resultados obtidos para o RV e para o petróleo são significativamente diferentes dos obtidos na decomposição por piroidrólise. A partir destes resultados, avaliaram-se então as possíveis causas da incompleta recuperação de Cl para as amostras de RV e petróleo.

Uma das observações feitas foi que entre aproximadamente 250 e 600 °C ocorria a rápida volatilização e projeção da amostra, tanto do RV como do petróleo extrapesado, ocasionando o acúmulo de resíduos oleosos na saída do reator e também no condensador, o que não foi observado durante a decomposição do coque. Desta forma, o Cl poderia estar sendo perdido por co-volatilização ou projeção, ou ficar adsorvido, após a sua liberação por piroidrólise a partir de 750 °C, no resíduo acumulado entre o reator e o frasco coletor, resultando na sua incompleta recuperação.

Inicialmente avaliou-se a possibilidade de eliminar os compostos voláteis em temperaturas inferiores a liberação do Cl. Para tanto, introduziu-se uma válvula na saída do reator, como pode ser observado na Fig. 21. Esta válvula era mantida aberta desde o início da etapa de aquecimento até cerca de 550 °C, sendo em seguida fechada para o recolhimento dos produtos gerados no frasco coletor.



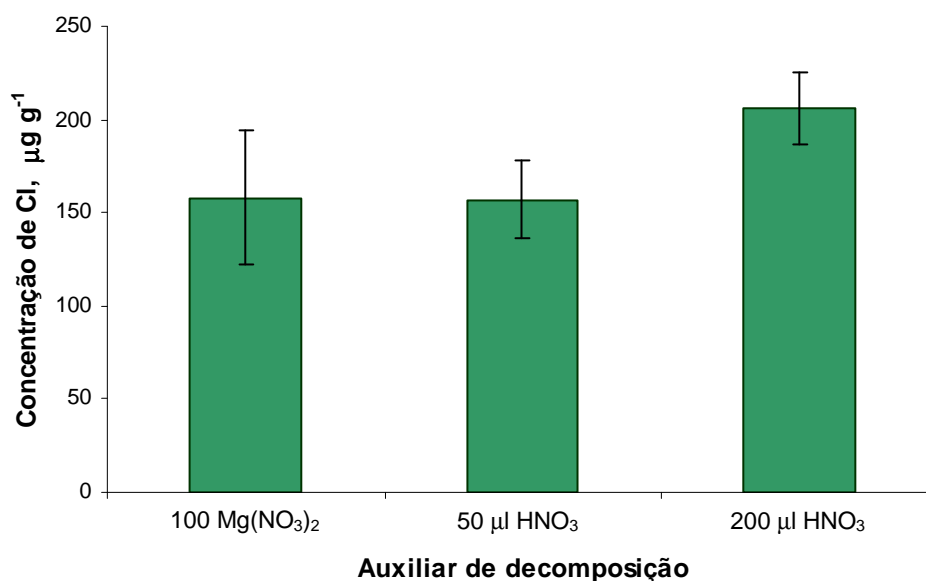
**Figura 21.** Foto do sistema de piroidrólise mostrando o detalhe da válvula para liberação dos compostos volatilizáveis em temperaturas inferiores a liberação do Cl.

Infelizmente os resultados obtidos com este sistema foram muito semelhantes aos obtidos anteriormente, o que evidencia a possibilidade de co-projeção do Cl junto com a amostra e por isso a recuperação incompleta de Cl. O cloro poderia estar sendo perdido durante a volatilização da amostra, uma vez que na temperatura

de piroidrólise não foi mais observada a presença de óleo sobre o suporte no interior do reator.

Estudou-se então a possibilidade de ser utilizado outro auxiliar de oxidação, que atuasse em temperaturas mais baixas. Como o ponto de fusão do  $V_2O_5$  é 670 °C, em temperaturas mais baixas, quando ocorre a volatilização da matriz, supõe-se que o composto permaneça inerte, não tendo nenhuma ação em oxidar a matéria orgânica da amostra ou fixar o analito dentro do reator a temperaturas mais baixas.<sup>40</sup> Portanto chegou-se a conclusão de que seria necessário utilizar algum auxiliar que pudesse reagir com a amostra a partir de aproximadamente 100 °C. Assim, pensou-se em utilizar  $Mg(NO_3)_2$  ou  $HNO_3$  para auxiliar na oxidação da amostra a temperaturas mais baixas. Estes reagentes decompõem-se em temperaturas inferiores a 400 °C, gerando como produtos de decomposição  $O_2$  e  $NO_2$ , ambos oxidantes fortes.<sup>124</sup>

Avaliou-se, inicialmente, a decomposição de cerca de 150 mg de RV e adicionou-se igual quantidade de  $Mg(NO_3)_2$  e também na presença de 50 µl de  $HNO_3$ . Com este procedimento percebeu-se que houve a redução da liberação de resíduos oleosos e o acúmulo destes nas paredes frias do sistema. Porém, após a primeira decomposição, constatou-se que o pH da solução absorvedora baixou para 2, com a utilização de solução de  $NH_4OH$  50 mmol l<sup>-1</sup>. Por isso, passou-se a utilizar uma solução de  $NH_4OH$  750 mmol l<sup>-1</sup> e, assim, o pH final da solução permaneceu superior a 7. De acordo com os resultados preliminares obtidos foi possível perceber que houve um aumento na recuperação de Cl, para ambos os reagentes estudados. Devido a pureza do  $HNO_3$  (destilado) e também a maior praticidade para a manipulação, não sendo necessária a pesagem, optou-se por utilizar este reagente como auxiliar. Foi feito então um estudo para avaliar o volume de  $HNO_3$  adequado para a decomposição de até 200 mg de RV e de petróleo. No gráfico da Fig. 22 estão mostrados os resultados obtidos para a decomposição de RV na presença de  $Mg(NO_3)_2$  e com 50 e 200 µl de  $HNO_3$  concentrado.



**Figura 22.** Avaliação da decomposição do RV por piroidrólise usando  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{HNO}_3$  como auxiliares de oxidação. Condições de piroidrólise: solução absorvedora  $\text{NH}_4\text{OH}$   $750 \text{ mmol l}^{-1}$ , tempo de reação de 10 minutos, temperatura do reator entre 950 e 1000  $^\circ\text{C}$  e cerca de 100 mg de amostra. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

De acordo com a Fig. 22, pode-se perceber que o resultado obtido a partir da decomposição do RV com 200  $\mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$  foi semelhante ao resultado obtido por MIC-IC. Esta observação foi confirmada através da comparação estatística destes resultados (Teste *t*-Student, intervalo de confiança de 95%,  $p < 0,05$ ), ou seja, as duas médias não diferem estatisticamente entre si. Assim, utilizou-se a mesma condição para a decomposição do petróleo extrapesado por piroidrólise. As características da decomposição do petróleo são muito semelhantes às observadas durante a decomposição do RV. Por isso, resultados satisfatórios também eram esperados para esta amostra. Foi feita também a decomposição do coque na presença de 200  $\mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$ . Na Tabela 8 são mostrados os resultados obtidos para a decomposição do coque, do petróleo e do RV, para a decomposição por piroidrólise na presença de 200  $\mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$ .

**Tabela 8.** Resultados obtidos para a determinação de Cl no petróleo e no RV após a decomposição por piroidrólise na presença de HNO<sub>3</sub>, utilizando NH<sub>4</sub>OH 750 mmol l<sup>-1</sup> como solução absorvedora. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

Amostra	Cl, µg g <sup>-1</sup>
Coque	21,1 ± 1,6
RV	206 ± 19
Petróleo 1	70,3 ± 8,2

Da mesma forma do que o RV, os resultados para a determinação de Cl no petróleo extrapesado após a decomposição por piroidrólise, foram concordantes estatisticamente (Teste *t*-Student, intervalo de confiança de 95%,  $p < 0,05$ ) com os obtidos a partir da decomposição da amostra por combustão iniciada por microondas. Possivelmente, o efeito do HNO<sub>3</sub> sobre a amostra dentro do reator seja semelhante ao que é observado durante a decomposição de amostras com alto teor de matéria orgânica por via úmida. Na presença da matéria orgânica, o HNO<sub>3</sub> se decompõe formando NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.<sup>124</sup> Estes produtos de decomposição são os responsáveis pela oxidação das amostras. Com isso, a liberação dos compostos voláteis é reduzida possibilitando a obtenção de resultados mais precisos. Com relação à decomposição do coque na presença de HNO<sub>3</sub>, pode-se verificar que não houve influência sobre os resultados, podendo a decomposição ser feita sem a adição deste como auxiliar de oxidação.

### 5.3.6 Avaliação da necessidade da presença de vapor d'água

Para comprovar a necessidade da presença do vapor d'água sobre a recuperação do Cl, as diferentes amostras foram somente aquecidas a 1000 °C, sem a passagem de vapor d'água, ou seja, foi feita somente a pirólise das amostras. Este estudo foi feito, principalmente, porque existem vários sistemas, baseados na combustão da amostra em tubo de combustão, sem a presença de vapor d'água.<sup>74-76</sup> Os resultados obtidos para o coque, o RV e para o petróleo extrapesado estão mostrados na Tabela 9, em comparação aos resultados obtidos por piroidrólise.

**Tabela 9.** Resultados obtidos para Cl no coque, RV e petróleo após a decomposição por piroidrólise e pirólise. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

Amostra	Cl, $\mu\text{g g}^{-1}$ (piroidrólise)	Cl, $\mu\text{g g}^{-1}$ (pirólise)
Coque	21,3 $\pm$ 1,1	8,34 $\pm$ 1,52
RV	206 $\pm$ 19	20,6 $\pm$ 17,8
Petróleo 1	70,3 $\pm$ 8,2	5,5 $\pm$ 2,2

Com relação aos resultados apresentados na Tabela 9, pode-se concluir que com o sistema que foi desenvolvido é necessária a presença de água para a obtenção de resultados quantitativos. Isto possivelmente ocorre porque a quantidade de amostra utilizada é muito grande em relação ao volume de  $\text{O}_2$  no interior do reator. Assim, a oxidação da amostra é incompleta. Portanto, para o sistema desenvolvido, a recuperação quantitativa de Cl somente é obtida por piroidrólise.

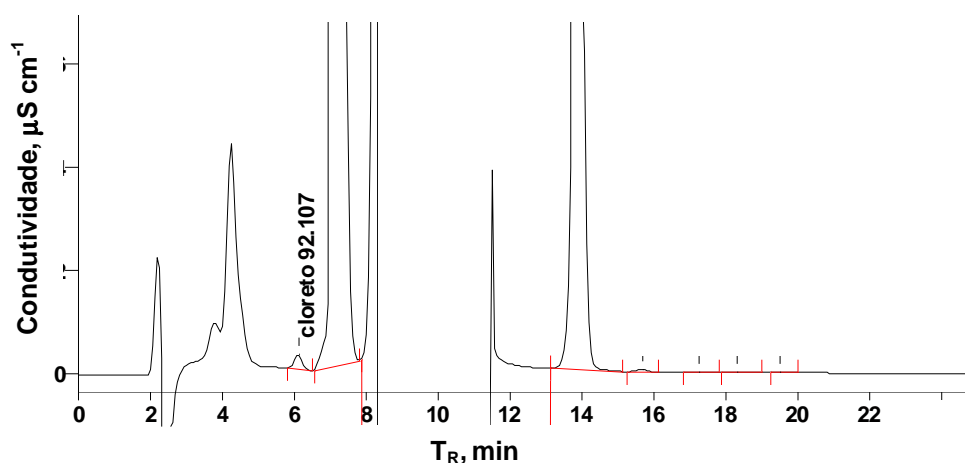
### 5.3.7 Determinação de Cl por potenciometria, espectrofotometria e por cromatografia de íons

Aliada a técnica de decomposição de baixo custo, pensou-se, inicialmente, fazer a determinação de Cl por uma técnica também de baixo custo, como a potenciometria com eletrodo íon seletivo para cloreto. No entanto, o limite de detecção obtido por esta técnica, de  $5 \text{ mg l}^{-1}$ , é superior a concentração de Cl nas soluções, após a piroidrólise.

A espectrofotometria foi outra técnica avaliada, através do método colorimétrico com  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , utilizando o sistema FIA demonstrado na Fig. 10. O limite de detecção obtido por esta técnica foi de  $500 \mu\text{g l}^{-1}$ . No caso do coque, esta concentração é inferior à concentração de cloro na solução absorvedora, após a piroidrólise. No caso das amostras de RV e petróleo, as decomposições por piroidrólise na presença de  $\text{HNO}_3$  levam a coloração levemente amarelada da solução absorvedora, ocasionando interferência na determinação espectrofotométrica. Sendo assim, é necessário fazer a diluição da amostra por um fator de, pelo menos, 5 vezes, para minimizar este efeito. No entanto, com a diluição, o limite de detecção obtido por esta técnica não foi adequado para a

determinação de Cl nas amostras estudadas. Assim, esta técnica pode ser utilizada para a determinação de cloro em coque para amostras com concentração superior a cerca de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  e amostras de resíduo de vácuo e petróleo com concentração superior a  $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Adicionalmente, também foi feita a determinação de Cl nas amostras decompostas por piroidrólise por cromatografia de íons. De acordo com os cromatogramas obtidos, verificou-se a eluição de algum composto não identificado antes da eluição do Cl, o que provocou o aumento da linha de base. Por isso, houve a sobreposição parcial do sinal do Cl. Por isso, a diluição da amostra foi necessária a fim de minimizar este efeito. Na Fig. 23, está mostrado o cromatograma de uma amostra de RV, diluída por um fator de 4 vezes.



**Figura 23.** Cromatograma obtido a partir de uma amostra de RV (diluída por um fator de 4 vezes) após a decomposição por piroidrólise.

De acordo com o cromatograma da Fig. 23, pode-se observar a elevação da linha de base e a eluição de alguma espécie no  $T_R$  de aproximadamente 4 minutos. Como o  $T_R$  do Cl é em aproximadamente 6 minutos, ocorre a sobreposição do sinal do interferente com o do Cl. Na amostra de coque, a determinação não pode ser feita, pois devido à necessidade de se fazer a diluição da amostra, a concentração de Cl ficou inferior ao limite de detecção da técnica. Para as amostras de RV e petróleo extrapesado, os resultados obtidos por IC foram cerca de 20% inferiores aos obtidos por ICP-MS (Tabela 8), mesmo com uma diluição de quatro vezes.

Assim, para a obtenção de resultados mais exatos nas determinações por IC, seriam necessários mais estudos para se conseguir uma melhor resolução do sinal de Cl.

### **5.3.8 Decomposição de resíduo atmosférico**

As otimizações do sistema de piroidrólise e do procedimento de decomposição desenvolvido foram feitas em função da decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado. Assim, pode-se afirmar que o procedimento é adequado também para a decomposição de RAT, pois este material apresenta características físico-químicas intermediárias entre o petróleo extrapesado e o resíduo de vácuo. Foi feita então a decomposição do RAT por piroidrólise para a determinação de Cl por ICP-MS. Porém, a concentração de Cl nesta amostra é inferior ao limite de quantificação do método desenvolvido.

Além desta amostra, foi feita também a decomposição de outra amostra de petróleo, designada como petróleo extrapesado 2. A concentração de Cl determinada foi de  $284 \pm 11 \mu\text{g g}^{-1}$  (o resultado corresponde à média e ao desvio padrão de quatro determinações).

### **5.3.9 Condições estabelecidas para a decomposição de coque, resíduo de vácuo e atmosférico e petróleo extrapesado por piroidrólise e determinação de cloro por DRC-ICP-MS**

Tendo-se em vista que o objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema simples e de custo relativamente baixo para a decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado por piroidrólise para a determinação de Cl, tentou-se estabelecer as mesmas condições de piroidrólise para estes materiais. No entanto, conforme discutido anteriormente, para a decomposição do resíduo de vácuo e do petróleo extrapesado foi necessário o uso de um auxiliar de oxidação para a completa recuperação do analito. Além disso, foi necessário um maior controle da taxa de aquecimento e da vazão do ar para a decomposição do resíduo de vácuo e do petróleo extrapesado.

Na Tabela 10 estão resumidas as condições otimizadas para a decomposição de coque, resíduo de vácuo e atmosférico e petróleo extrapesado por piroidrólise.



**Tabela 10.** Parâmetros de mérito do método proposto para a decomposição de Cl em coque, RV, RAT e petróleo extrapesado.

Parâmetros	1. Condições
Vazão de ar, l min <sup>-1</sup>	0,1 – 0,2
Temperatura do reator, °C	950 – 1000
Tempo de aquecimento, min	10
Massa de coque, mg	250
Massa de petróleo, RAT e RV, mg	200
Volume de HNO <sub>3</sub> , µl	200
Frequência de determinação, h <sup>-1</sup>	3
Concentração de NH <sub>4</sub> OH, mmol l <sup>-1</sup>	50 (coque) 750 (RV e petróleo)

Os parâmetros obtidos para a determinação de Cl por ICP-MS empregando a cela dinâmica de reação para minimizar problemas de interferência devido a íons poliatômicos (sobre o <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>) estão apresentados na Tabela 11. O limite de detecção foi calculado a partir do critério de 3σ, onde o σ corresponde ao desvio padrão de 10 medições consecutivas do branco. O limite de quantificação foi calculado considerando 200 mg de amostra, que foi a quantidade otimizada para RV e petróleo, e volume final de 20 ml.

**Tabela 11.** Parâmetros de mérito do método proposto para a determinação de Cl em coque, RV e petróleo extrapesado por DRC-ICP-MS após a decomposição por piroidrólise.

Parâmetro	Resultado
Desvio padrão relativo (RSD, n = 4), %	Coque: < 8 RV e petróleo: < 12
Limite de detecção (LD), µg L <sup>-1</sup>	15
Limite de quantificação (LQ), µg g <sup>-1</sup>	1,5

### 5.3.10 Validação dos resultados

Para a validação dos resultados obtidos pelo sistema de piroidrólise proposto, foi feita a decomposição de material de referência certificado (BCR 181 – *Coking coal*), utilizando como solução absorvedora (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 mmol l<sup>-1</sup> e NH<sub>4</sub>OH 50

mmol l<sup>-1</sup>, e a determinação de Cl por ICP-MS. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 3 determinações.

**Tabela 12.** Validação do procedimento proposto com material de referência certificado. Concentração de Cl no CRM: 1380 ± 50 µg g<sup>-1</sup>.

Solução absorvedora	Cl, µg g <sup>-1</sup>	Concordância, %
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50 mmol l <sup>-1</sup>	1334 ± 121	97,6
NH <sub>4</sub> OH 50 mmol l <sup>-1</sup>	1331 ± 101	98,1

Foi feita a avaliação estatística destes resultados (Teste *t*-Student, intervalo de confiança de 95%, *p* < 0,05) e foi observado que os resultados obtidos para a determinação de Cl por DRC-ICP-MS após decomposição por piroidrólise são concordantes com o valor certificado.

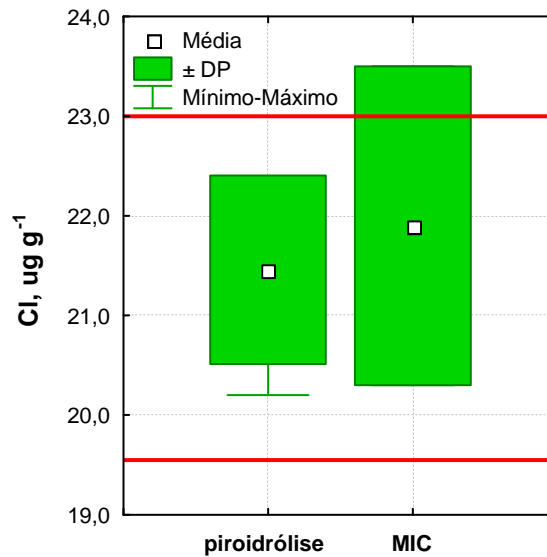
Na Tabela 13 são apresentados os resultados obtidos por piroidrólise e determinação de Cl por ICP-MS, comparados com os resultados obtidos por decomposição por combustão iniciada por microondas e determinação de Cl por IC e com o resultado obtido para Cl no petróleo através do método ASTM D 6470<sup>9</sup>.

**Tabela 13.** Comparação dos resultados obtidos para Cl nas amostras de coque, RV e petróleo extrapesado por piroidrólise e determinação por ICP-MS com os resultados obtidos através da decomposição por combustão iniciada por microondas e determinação por IC e com o método ASTM D 6470. Os valores representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

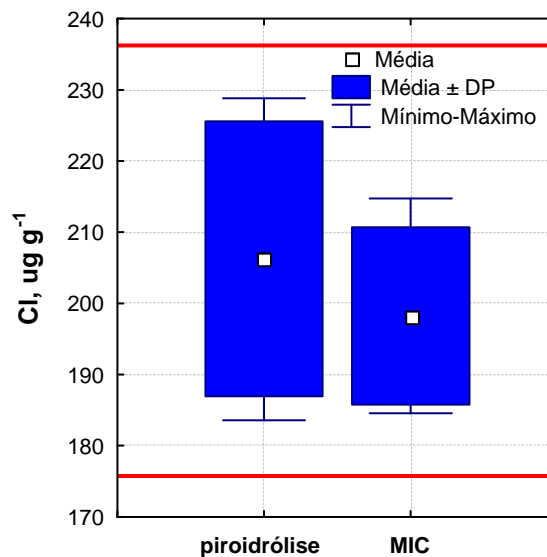
	Cl <sub>Coque</sub> , µg g <sup>-1</sup>	Cl <sub>RV</sub> , µg g <sup>-1</sup>	Cl <sub>Petróleo 1</sub> , µg g <sup>-1</sup>
Piroidrólise ICP-MS	21,3 ± 1,1	206 ± 19	70,3 ± 8,2
MIC-IC	21,9 ± 1,6	198 ± 12	69,7 ± 4,3
ASTM D 6470	--	--	66,8 ± 1,3

De acordo com a avaliação estatística para estes resultados (ANOVA para o petróleo e teste *t*-Student para o coque e RV, intervalo de confiança de 95%, *p* < 0,05) foi possível concluir que não há diferença significativa entre os resultados obtidos para cada amostra entre as diferentes técnicas. Nas Figs. 24, 25 e 26 estão

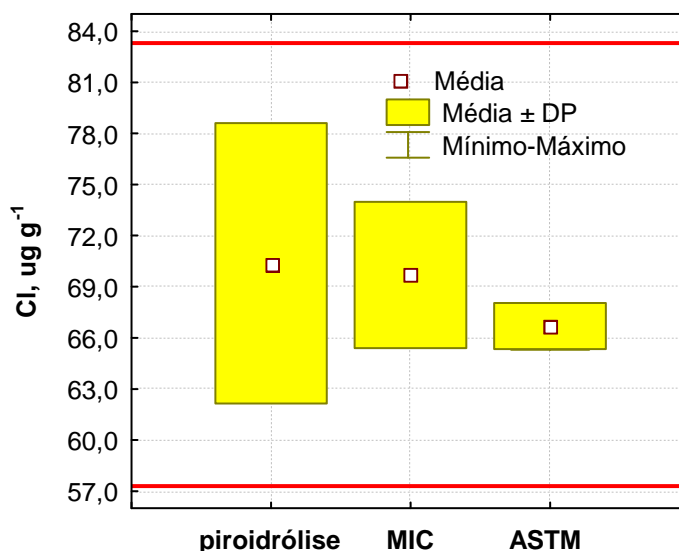
mostrados os gráficos obtidos a partir da comparação entre os resultados obtidos para o coque, RV e petróleo extrapesado, respectivamente.



**Figura 24.** Comparação entre os resultados obtidos para CI no coque por piroidrólise DRC-ICP-MS e MIC-IC. O intervalo de confiança, calculado a partir da média e desvio padrão obtido por piroidrólise ( $n = 4$ ), ao nível de 95%, está compreendido entre as linhas em vermelho.



**Figura 25.** Comparação entre os resultados obtidos para CI no RV por piroidrólise DRC-ICP-MS e MIC-IC. O intervalo de confiança, calculado a partir da média e desvio padrão obtido por piroidrólise ( $n = 4$ ), ao nível de 95%, está compreendido entre as linhas em vermelho.



**Figura 26.** Comparação entre os resultados obtidos para Cl no petróleo extrapesado por pioidrólise DRC-ICP-MS, MIC-IC e pela norma ASTM D 6470. O intervalo de confiança, calculado a partir da média e desvio padrão obtido por pioidrólise ( $n = 4$ ), ao nível de 95%, está compreendido entre as linhas em vermelho.

Como pode ser observado nas Figs. 24, 25 e 26, todas as médias estão situadas entre os respectivos intervalos de confiança. Na Tabela 14 estão mostrados os resultados obtidos para a determinação de cloro por DRC-ICP-MS após decomposição por pioidrólise para todas as amostras utilizadas neste trabalho.

**Tabela 14.** Resultados obtidos para a determinação de cloro em coque, resíduo de vácuo e atmosférico e petróleo extrapesado por DRC-ICP-MS após a decomposição por pioidrólise. Os resultados representam a média e o desvio padrão de 4 determinações.

Amostra	Cl, $\mu\text{g g}^{-1}$
Coque	$21,3 \pm 1,1$
Petróleo 1	$70,3 \pm 8,2$
Petróleo 2	$284 \pm 11$
Resíduo atmosférico	$< 1,5$
Resíduo de vácuo	$206 \pm 19$

## 6 CONCLUSÕES

---

O sistema de piroidrólise desenvolvido foi adequado para a decomposição de coque, resíduo de vácuo, resíduo atmosférico e petróleo extrapesado para a determinação de Cl. Como foi demonstrado, o sistema é simples, de fácil montagem e de custo relativamente baixo.

O procedimento de decomposição desenvolvido é simples, não requer o uso de reagentes tóxicos, exceto o  $\text{HNO}_3$ , o qual foi necessário para a decomposição do resíduo de vácuo, resíduo atmosférico e do petróleo extrapesado por piroidrólise.

O sistema permite a decomposição de até 250 mg de coque e até 200 mg de RV, RAT e petróleo extrapesado. Caso seja necessário decompor quantidades maiores de amostra para melhorar o LD, é necessário utilizar um reator com maior capacidade.

As soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , nas concentrações entre 25 e 100  $\text{mmol l}^{-1}$  e 750  $\text{mmol l}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foram adequadas para a absorção do Cl. Porém, optou-se por usar soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  por terem sido verificados melhores resultados nas medições de Cl feitas por ICP-MS, além do que o carbono proveniente do carbonato de amônio pode formar resíduos sobre a interface do instrumento de ICP-MS. Isto pode prejudicar o desempenho do instrumento. O principal cuidado que se deve ter em relação a concentração da solução absorvedora é em relação ao seu pH, uma vez que a absorção do cloro ocorre melhor em pH acima de 7.

Os valores obtidos para a determinação de Cl em CRM foram concordantes com o valor certificado. Embora não existam materiais de referência certificados de petróleo e RV para Cl, os resultados obtidos para a determinação de Cl nas amostras decompostas por piroidrólise foram concordantes com os resultados

obtidos por decomposição por combustão iniciada por microondas e posterior determinação de cloro por IC. O resultado obtido para o teor de sal através do método ASTM é concordante com o resultado obtido para Cl por piroidrólise.

Desta forma, é possível propor o uso da piroidrólise como um método alternativo para a decomposição de petróleo, podendo também ser utilizado para a decomposição de coque, RV e RAT.

Dependendo da concentração de Cl na amostra, a determinação pode ser feita também por ISE ou espectrofotometria. O limite de quantificação obtido com o uso de cela dinâmica de reação para a minimização de interferências devido a íons poliatômicos na técnica de ICP-MS foi de  $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$  (calculado para 200 mg de amostra em 20 ml), o que pode ser considerado bastante baixo para estes tipos de amostras. Este limite de detecção é adequado para a determinação de Cl em petróleos extrapesados, após o processo de remoção de sal.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Speight, J.G., *Handbook of Petroleum Analysis*. John Willey & Sons, New York, 2001, 461 p.
2. Speight, J.G., *Handbook of Petroleum Product Analysis*. John Willey & Sons, New York, 2002, 461 p.
3. Gary, J.H.; Handwek, G.E., *Petroleum Refining – Technology and economics* 4<sup>th</sup>, Marcel Dekker, New York, 2001, 455 p.
4. Bhatia, S.; Sharma, D.K., Emerging role of biorefining of heavier crude oils and integration of biorefining with petroleum refineries in the future, *Petrol. Sci. Technol.* 24 (2006) 1125-1159.
5. Z. Mester; R.E. Sturgeon (Eds.), *Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2003. 1286 p.
6. American Society of Testing and Materials. ASTM D 4175: Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants. West Conshohocken, EUA, 1996. 4 p.
7. Bryers, R.W., Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer due to impurities in steam-raising fuel, *Prog. Energy Combust.* 22 (1996) 29-120.
8. Jayaraman, A.; Saxena, R.C., Corrosion and its control in petroleum refineries - a review, *Corr. Prevent. Contr.* 42 (1995) 123-131.
9. American Society of Testing and Materials. ASTM D 6470: Standard test method for salt in crude oils (potentiometric method). West Conshohocken, EUA, 1999 (reapproved 2004), 6 p.

10. American Society of Testing and Materials. ASTM D 3220: Standard test method for salt in crude oils (electrometric method). West Conshohocken, EUA, 1999 (reapproved 2004), 6 p.
11. Knapp, G., Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 445-455.
12. Schnetger, B.; Muramatsu, Y., Determination of halogens, with special reference to iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement, *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.
13. Flores, E.M.M.; Barin, J.S.; Mesko, M.F. Knapp, G.; Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – A brief overview and recent applications, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.
14. Bettinelli, M.; Spezia, S.; Minoia, C.; Ronchi, A., Determination of chlorine, fluorine, bromine, and iodine in coals with ICP-MS and IC, *At. Spectrosc.* 23 (2002) 105-110.
15. Warf, J.C.; Cline, W.D.; Tevebaugh, R.D., Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides, *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.
16. Domange, L., *Ann. Chim.* 7 (1937) 225, citado em Warf, J.C., Cline, W.D., Tevebaugh, R.D. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides, *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.
17. Nardozi, M.J.; Lewis, L.L., Pyrolytic separation and determination of fluoride in raw materials, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1261-1264.
18. Ponikvar, M.; Liebman, J.F., Paradoxes and paradigms: observation on pyrohydrolytic decomposition of fluorine-containing materials and accompanying thermochemistry, *Struct. Chem.* 17 (2006) 75-78.
19. Conrad, V.B.; Brownlee, W.D., Hidropyrolytic-ion chromatographic determination of fluorine in coal and geological materials, *Anal. Chem.* 60 (1988) 365-369.
20. Geng, W.; Nakajima, T.; Takanashi, H.; Ohki, A., Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst, *Fuel* 86 (2007) 715-721.



21. Sulcek, Z.; Povondra, P., Methods of decomposition in inorganic analysis, CRC Press, Boca Raton, EUA, 1989. 325 p.
22. Lee, J.E.; Edgerton, J.H.; Kelley, M.T., Pyrohydrolytic separation and spectrophotometric titration of fluorides in radioactive samples, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1441-1443.
23. Silverman, H.P.; Bowen, F.J., Pyrohydrolysis of cryolite and other fluoride-bearing materials, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1960-1965.
24. Surak, J.G.; Fisher, D.J.; Burros, C.L.; Bate, L.C., Apparatus for pyrohydrolytic determination of fluoride, *Anal. Chem.* 32 (1960) 117-119.
25. Banks, C.V.; Burke, K.E.; O'Laughlin, J.W., The determination of fluorine in rare earth fluorides by high temperature hydrolysis, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 239-243.
26. Schumb, W.C.; Radimer, K.J, Semimicrodetermination of fluorine in volatile organic compounds, *Anal. Chem.* 20 (1948) 871-874.
27. Milner, O.I., Determination of fluorine (and carbon) in fluorinated hydrocarbons, *Anal. Chem.* 22 (1950) 315-317.
28. Peters, E.D.; Rounds, G.C.; Agazi, E. J., Determination of sulfur and halogens, *Anal. Chem.* 24 (1952) 710-714.
29. White, T.T.; Penther, C.J.; Tait, P.C.; Brooks, F., Automatic combustion apparatus for determination of sulfur and halogen, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1664-1668.
30. Suzano, C.D.; White, J.C.; Lee, J.E., Apparatus for the pyrohydrolytic determination of fluoride and other halides, *Anal. Chem.* 27 (1955) 453-454.
31. Hibbits, J.O., Precision of the pyrohydrolytic determination of fluoride and uranium in uranyl fluoride and uranium tetrafluoride, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1760-1762.
32. Iwasaki, M.; Ishikawa, N., Pyrohydrolysis reactions of  $UF_4$  and  $UO_2F_2$  – effect of oxygen on reactions, *J. Nucl. Sci. Technol.* 20 (1983) 400-404.
33. Powell, R.H.; Menis, O., Separation of fluoride from inorganic compounds by pyrolysis, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1546-1549.

34. Gahler, A.R.; Porter, G., Pyrohydrolytic determination of chloride in titanium sponge, *Anal. Chem.* 29 (1957) 296-298.
35. Cadwell, V.E., Determination of chloride in glass by pyrohydrolysis, *Anal. Chem.* 38 (1966) 1249-1250.
36. Newman, A.C.D., A simple apparatus for separating fluorine from aluminosilicates by pyrohydrolysis, *Analyst* 93 (1968) 827-831.
37. Clements, R.L.; Sergeant, G.A.; Webb, P.J., The determination of fluorine in rocks and minerals by a pyrohydrolytic method, *Analyst* 96 (1971) 51-54.
38. Berns, E.G.; Van der Zwaan, The pyrohydrolytic determination of fluoride, *Anal. Chim. Acta* 59 (1972) 293-297.
39. Gaiduk, O.V.; Filippovich, L.I., Monitoring the content of fluorine in soil, *Ind. Lab.* 63 (1997) 137-138.
40. Nebesar, B., The high-temperature analytical uses of vanadium (V) oxide, *Talanta* 25 (1977) 185-194.
41. Farzaneh, A.; Troll, G., Pyrohydrolysis for the rapid determination of chlorine traces in silicate and non-silicate minerals and rocks, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 192 (1978) 193-295.
42. Keenan, L.E., Tarter, J.G., Moore, Carleton, B., Pyrohydrolytic-ion chromatographic determination of fluorine, chlorine, and sulfur in geological samples, *Anal. Chem.* 53 (1981) 928-928.
43. Elinson, S.V.; Evseeva, T.I.; Zemlyankhina, N.A.; Keruchen'ko, T.A.; Pavlova, I.V.; Chepchugova T.Y.; Tsvetkova, V.T., Pyrohydrolysis of calcium fluoride in silicate melts, *J. Anal. Chem.* 39 (1984) 850-855.
44. Whitehead, D.; Thomas, J.E., Use of a nebulizer in pyrohydrolytic decomposition of silicate materials for determination of fluoride and chlorine, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2421-2423.
45. Rae, J.E.; Malik, S.A., The determination of iodine in geochemical samples: the use of pyrohydrolytic decomposition, *Chemosphere* 33 (1996) 2121-2128.
46. Rice, T.D., Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode

- measurement, *Talanta* 35 (1988) 173-178.
47. Evseeva, T.I., Poletaeva; I.L., Zemlyanukhina; N.A., Pavlova, I.V., Rybin; A.M., Malykh, M. Y.; Fedorova, L.A., Determination of fluorine and chlorine in oxides and metals using the method of ionic chromatography, *Radiokhimiya* 31 (1989) 125-128.
  48. Langenauer, M.; Krähenbühl, U., Determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine in seven geochemical reference samples, *Geostandard. Newslett.* 16 (1992) 41-44.
  49. Langenauer, M.; Krähenbühl, U., Determination of fluorine and iodine in biological materials, *Anal. Chim. Acta* 274 (1993) 253-256.
  50. Gao, G.; Yan, B.; Yang, L., Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis/fluorine-ion selective electrode method, *Fuel* 63 (1984) 1552-1555.
  51. Doolan, K.J., A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals, *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.
  52. Tarazona-Martinez, M.R.; Fernandez-Suarez, G.P.; Cardin, M.J., Fluorine in Asturian coals, *Fuel* 73 (1994) 1209-1213.
  53. Godbeer, W.G.; Swaine, D.J.; Goodarzi, F., Fluorine in Canadian coals, *Fuel* 73 (1994) 1291-1293.
  54. Standards Australia. AS1038.10.4, **Determination of fluorine content - Pyrohydrolysis method (2001)**.
  55. American Society of Testing and Materials. ASTM D5987: Standard test method for fluorine in coal and coke by pyrohydrolytic extraction and ion selective electrode or ion chromatograph methods. West Conshohocken, USA, 1996 (reapproved em 2002).
  56. **Quevauviller, P.; van der Staak, H.; van Loenen, D., Lingerak; W.; Griepink, B., Certified reference materials for the quality control of fluorine in coal, fly ash and clay, *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 101-108.**
  57. **Dressler, V.L.; Pozebon, D.; Flores, E.L.M.; Paniz, J.N.G.; Flores, E.M.M., Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolysis decomposition, *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.**

58. Taflick, T. Decomposição de suplemento mineral por piroidrólise para a determinação de halogênios. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2006, 72 p.
59. Anderson, R., *Sample pretreatment and separation – Analytical Chemistry by Open Learning*, John Willey & Sons, New York, USA, 1998. 632 p.
60. Pietrogrande, A.; Zancato, M.; Bontempelli, G., Simultaneous potentiometric micro-scale determination of chlorine and bromine in organic compounds, *Analyst* 110 (1985) 993-995.
61. Quinn, A.M.; Siu, K.W.M.; Gardner, G.J.; Berman, S.S., Determination of heteroatoms in organic compounds by ion chromatography after Schöniger flask decomposition, *J. Chromatogr. A* 370 (1986) 203-205.
62. Pietrogrande, A.; Zancato, M., Sequential potentiometric microdetermination of chlorine and phosphate and its application to the determination of phosphorus and chlorine in organic compounds, *Talanta* 35 (1988) 664-666.
63. Al-Abachi, M.; Salih, E., Indirect spectrophotometric method for the microdetermination of chlorine or bromine in organic compounds using 1,5-diphenyl carbazide, *Analyst* 112 (1987) 485-488.
64. Toniolo, R.; Bontempelli, G., Simultaneous microdetermination of chlorine, bromine and phosphorus in organic compounds by ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 662 (1994) 185-190.
65. Jain, A.; Verma, A.; Verma, K., Determination of bromine in inorganic compounds by high-performance liquid chromatography, *Talanta* 37 (1990) 595-598.
66. Fung, Y.S.; Dao, K.L.; Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development, *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.
67. Fung, Y.S.; Dao, K.L., Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion – ion chromatography, *Anal. Chim. Acta* 334 (1996) 51-56.
68. Belevi, H.; Mönch, H., Simultaneous determination of fluorine, chlorine and sulfur in incinerator residues by oxidative high pressure digestion and ion chromatography, *Analisis* 28 (2000) 988-994.

69. Cortés-Pena, M. A.; Pérez-Arribas, L. V.; Leon-González, M. E.; Díez-Polo, L. M., Determination of chlorine and bromine in automotive shredder residues by oxygen bomb and ion chromatography, *Waste Manag. Res.* 20 (2002) 302-307.
70. Nadkarni, R.A.; Pond, D.M., Applications of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale, *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.
71. Coetzee, P.P.; Talijard, I., Determination of trace quantities of chlorine in oil by ion chromatography, *S. Afr. J. Chem.* 43 (1990) 107-109.
72. Kendall, D. S.; Schoenwald, S. D.; Siao, M.; Hendricks, S., The determination of sulfur and chlorine in used oil by X-ray fluorescence, ICP and ion chromatography, *Hazard. Waste Hazard.* 12 (1995) 373-381.
73. Rowe, R.D., Wickbold combustion and spectrophotometric analysis procedure for trace amounts of organic chlorine in viscous polybutene polymers, *Anal. Chem.* 37 (1965) 368-370.
74. Coulson, D.M.; Cavanagh, L.A., Automatic chloride analyzer, *Anal. Chem.* 32 (1960) 1245-1247.
75. Matsuzaki, A.; Koyano, K., Elimination of nitrogen, sulfur and phosphorus interferences in determinations of chlorine in petroleum products by combustion and microcoulometric titration, *Anal. Chem* 52 (1980) 146-149.
76. Stratesteffen, T., Chlorine determination of petrochemical samples in a wide concentration range by flamesensor controlled combustion, *Application notes – Analytik Jena* (2005).
77. Hernandez, H.A., Nitrogen, sulphur and chlorine analyses in petroleum, *Application notes – Analytik Jena* (2005).
78. Bergmann, J.G.; Sanik Jr., J., Determination of trace amounts of chlorine in naphtha, *Anal. Chem.* 29 (1957) 241-243.
79. Malmstadt, H.V.; Winefordner, J.D., Rapid decomposition and analysis procedure for microdetermination of chlorine compounds in petroleum fractions, *Anal. Chem.* 32 (1960) 281-284.
80. Flores, E.M.M.; Barin, J.S.; Paniz, J.N.G.; Medeiros, J.A.; Knapp, G.,

- Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.
81. Pereira, J.S.F., Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por combustão iniciada por microondas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007.
  82. Kulkarni, P.; Chellam, S.; Mittlefehldt, D.W., Microwave-assisted extraction of rare earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled-mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 581 (2007) 247-259.
  83. Howard, M.E.; Vocke, R.D. Jr., A closed system digestion and purification procedure for the accurate assay of chlorine in fossil fuels, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1423-1427.
  84. Vogel, A.I., *Análise Química Quantitativa*, Editora LTC, 6ª Ed. São Paulo, 2002. 462 p.
  85. Musmeci, L.; Beccaloni, E.; Chirico, M., Determination of chloride in the leachates of stabilised waste by ion chromatography and by a volumetric method analysis and comparison, *J. Chromatogr. A* 706 (1995) 321-325.
  86. Matthews, R.R., Determination of chlorides in petroleum, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (1921) 325-326.
  87. Bergmann, J.G.; Sanik Jr., J., Determination of trace amounts of chlorine in naphtha, *Anal. Chem.* 29 (1957) 241-243.
  88. Carel, A.B; Whitaker, M.J., Colorimetric method measures organic chloride in naphtha fraction of crude oil, *Oil Gas J.* (1982) 269-272.
  89. Danet, A.F., Cheregi, M., Colatayud, J.M., Mateo, J.U.G., Enein, H.Y.A., Flow injection methods of analysis for waters. I. Inorganic species, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31 (2001) 191-222.
  90. Harris, D., *Análise Química Quantitativa*, Editora LTC, 6ª Ed. Rio de Janeiro, 2005. 912p.

91. Ion selective electrode (ISE), Instructions for use, *Metrohm Ion analysis*, Metrohm, Switzerland.
92. Small, H.; Stevens, T.S.; Bauman, W.C., Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1801-1809.
93. Brandt, G.; Kettrup, A., Determination of organic group parameters: (AOCl, AOB<sub>r</sub>, AOS) in water by means of ion-chromatography detection. Pyrohydrolysis and absorption, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 31 (1987) 129-143.
94. Colaruotolo, J.F., Determination of chlorine, bromine, phosphorus and sulfur by ion chromatography, *Anal. Chem.* 49 (1977) 884-885.
95. Andrew, M.; Burholt, I.M.V.; Kernoghan, N.J.; Lynch, T.P.; Mackinson, R.; Meador, D.; Price, J.A.; Schofield, P., Simultaneous determination of sub-mg/l levels of sulphur and chlorine in liquid hydrocarbons by a coupled combustion-ion chromatography technique, *J. Chromatogr. A* 640 (1993) 111-125.
96. Nölte, J., *ICP Emission Spectrometry – A practical guide* Wiley, VCH, New York, USA, 2003, 267 p.
97. Katschthaler, C.; Quan, X.; Krisová, H.; Gross, R.; Knapp, G., Evaluation of an electrothermal vaporization sample introduction system into a stabilized capacitively coupled He-plasma (SCP) for the determination of chlorine, *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995) 453-462.
98. Nakahara, T.; Nishida, T., Analyte volatilization procedure for the determination of low concentrations of chlorine by atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 1209-1220.
99. Kregel-Rothensee, K.; Richter, U.; Heitland, P., Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.
100. Naozuka, J.; Veiga, M. A.M.S.; Oliveira, P.V.; Oliveira, E., Determination of chlorine, bromine and iodine in milk by ICP OES, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 917-921.
101. Houk, R.S., Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled

- plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 779-815.
102. Beauchemin, D., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 74 (2002) 2873-2894.
  103. Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, R.S., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, New York, USA, 1992, 380 p.
  104. Tanner, S.D.; Baranov; V.I.; Bandura, D.R., Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1361-1452.
  105. Smith, F.G.; Houk, R.S., Alleviation of polyatomic ion interferences for determination of chlorine isotopes ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 1 (1990) 284-287.
  106. Al-Ammar, A.; Reitznerová, E.; Barnes, R.M., Thorium and iodine memory effects in inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 479-482.
  107. Bu, X.; Wang, T.; Hall, G., Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1443-1451.
  108. Tagami, K.; Uchida, S.; Hirai, I.; Tsukada, H.; Takeda, H., Determination of chlorine, bromine and iodine in plant sample by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethylammonium hydroxide under a mild temperature condition, *Anal. Chim. Acta* 570 (2006) 88-92.
  109. Jensen, B.P.; Gammelgaard, B.; Hansen, S.H.; Andersen, J.A., Comparison of direct injection nebulizer and desolvating microconcentric nebulizer for analysis of chlorine, bromide and iodine compounds by reversed phase HPLC with ICP MS detection, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 891-896.
  110. Manninem, P.K.G., Determination of extractable organic chlorine by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (2004) 209-211.
  111. Boulyga, S.F.; Heumann, K.G., Direct determination of halogens in powdered geological and environmental samples using isotope dilution laser ablation ICP-MS, *Intern. J. Mass Spectrom.* 242 (2005) 291-296.



112. American Society of Testing and Materials. ASTM D 4929: Standard test method for determination of organic chloride content in crude oil. West Conshohocken, EUA, 2000, 8 p.
113. American Society of Testing and Materials. ASTM D 808: Standard test method for chlorine in new and used petroleum products (bomb method). West Conshohocken, EUA, 2000, 4 p.
114. American Society of Testing and Materials. ASTM D 6721: Standard test method for chlorine determination in coal by oxidative hydrolysis microcoulometry. West Conshohocken, EUA, 2001, 4 p.
115. American Society of Testing and Materials. ASTM D 4208: Standard test method for total chlorine determination in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method. West Conshohocken, EUA, 2002. 4 p.
116. Oliveira, C.C.; Sartini, R.P.; Zagato, E.A.G.; Lima, J.L.F.C., Flow analysis with accuracy assessment, *Anal. Chim. Acta* 350, (1997) 31-36.
117. American Society of Testing and Materials. ASTM D 4377: Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration. West Conshohocken, EUA, 2000, 6 p.
118. American Society of Testing and Materials. ASTM D 3173: Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke. West Conshohocken, EUA, 2003. 3 p.
119. May, T.W.; Wiedmeyer, R.H., A table of polyatomic interferences in ICP-MS *At. Spectrosc.* 19 (1998) 150-155.
120. Xu, J.W.; Dabros, T.; Hamza, H., Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion, *Energ. Fuel.* 17 (2003) 1554-1559.
121. Feist, M.; Kemnitz, E., Applications of PulseTA<sup>®</sup> to the investigation of fluorides an attempt to calibrate HF, *Termochim. Acta* 446 (2006) 84-90.
122. Houk, R.S.; Zhai, Y., Comparison of mass spectrometric and optical measurements of temperature and electron density in the inductively coupled mass spectrometric sampling, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1055-1067.

123. Allain, P.; Jaunault, L.; Mauras, Y.; Mermet, J.M., Signal enhancement effect of elements due to the presence of carbon containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 63 (1991) 1497-1498.
124. Hammond, C.R., Properties of the elements and inorganic compounds, em: Lide, D.R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, Team LRN, New York, USA, 2003, p. 68-73, seção 4.