



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
PETRÓLEO - PPGCEP



TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE
CLORO EM PETRÓLEO VIA MOLÉCULA $MgCl$ POR HR-CS MAS**

Izabel Kaline da Silva Oliveira

Orientador: Djalma Ribeiro da Silva

Coorientadora: Tatiane de Andrade Maranhão

Natal / RN, Julho de 2017

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE
CLORO EM PETRÓLEO VIA MOLÉCULA MgCl POR HR-CS MAS**

Izabel Kaline da Silva Oliveira

Natal / RN, Julho de 2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Sistema de Bibliotecas – SISBI
Catalogação da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Oliveira, Izabel Kaline da Silva.

Desenvolvimento de método para determinação de cloro em petróleo via molécula MgCl por HR-CS MAS /
Izabel Kaline da Silva Oliveira. - 2017.

75 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra,
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal, RN, 2017

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Tatiane de Andrade Maranhão.

1. Petróleo - Tese. 2. Cloro - Tese. 3. Emulsão - Tese. 4. Molécula MgCl - Tese. 5. HR-CS MAS - Tese. I.
Silva, Djalma Ribeiro da. II. Maranhão, Tatiane de Andrade. III. Título.

RN/UF/BCZM

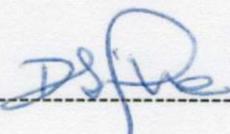
CDU 622.323

Izabel Kaline da Silva Oliveira

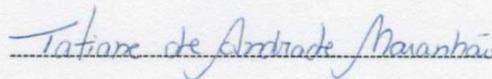
**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE
CLORO EM PETRÓLEO VIA MOLÉCULA MgCl POR HR-CS MAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Petróleo.

Aprovado em 28 de julho de 2017.



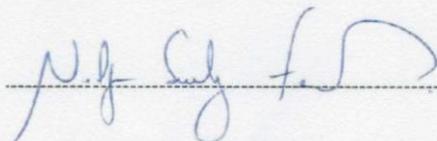
Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva
Orientador – UFRN



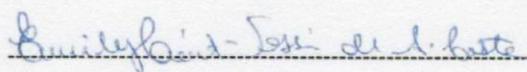
Prof.ª Dra. Tatiane de Andrade Maranhão
Coorientadora-UFSC



Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Membro Interno – UFRN



Prof.ª Dra. Nedja Suely Fernandes
Membro Externo – UFRN



Dra. Emily Cintia Tossi de Araújo Costa
Membro Externo – UFRN



Prof.ª Dra. Suely Souza Leal de Castro
Membro Externo – UERN

OLIVEIRA, Izabel Kaline da Silva– Desenvolvimento de método para determinação de cloro em petróleo via molécula MgCl por HR-CS MAS. Tese de Doutorado. UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente na Indústria do Petróleo, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Coorientadora: Prof^a. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão

RESUMO

O cloreto é considerado um dos principais contaminantes do petróleo, pois interfere no processo de transporte e refino e pode ser transferido para os produtos derivados finais. Durante o refino, a presença de cloreto pode levar a formação de HCl, causando sérios problemas de corrosão. Nesse sentido, foi desenvolvida uma metodologia para determinação de cloro em amostras de petróleo, preparadas sob a forma de emulsões, por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua através da molécula diatômica MgCl no comprimento de onda 377,01 nm. O preparo da emulsão foi otimizado através de um planejamento experimental Centroid-Simplex. As condições ótimas de preparo das emulsões foram: 0,5mL HNO₃ 5% (v/v), 0,5mL de xileno e 2 mL de uma mistura dos solventes n-Propanol/ Triton X-100 na proporção 5:1. A massa de amostra de petróleo foi de cerca de 0,20g. Magnésio foi usado como precursor da molécula de MgCl, e a concentração otimizada foi de 10 g L⁻¹. Os estudos da proporção entre Mg e Cl para favorecimento da formação da molécula mostraram que para garantir a máxima formação da molécula de MgCl é necessário utilizar uma razão em massa de pelo menos 500 Mg:1 Cl. Uma massa de 5 µg de Pd foi introduzida à cada ciclo de injeção como modificador químico, para aumentar a estabilidade térmica da espécie molecular. As temperaturas de pirólise e vaporização otimizadas foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Para análise de cloro, foram utilizadas oito amostras de petróleo da Bacia Potiguar e dois materiais de referência certificados, óleo lubrificante aditivado (NIST 1848) e a de óleo combustível (NIST 1634c), foram utilizados para a verificação da exatidão do método. A estratégia de calibração contra padrões aquosos foi possível, obtendo-se o LOD de 5 mg kg⁻¹. Testes de adição/recuperação foram realizados e os valores obtidos ficaram na faixa entre 92

e 117%. A metodologia proposta mostra-se simples, rápida com preparo de amostra simplificado.

Palavras-Chaves: Cloro, petróleo, emulsão, molécula MgCl, HR-CS MAS.

ABSTRACT

Chloride is considered an important contaminant of petroleum as it interferes with the process of transportation and refining and can be transferred to the final product derivatives. During refining, the presence of chloride may lead to the formation of HCl, causing serious corrosion problems. A methodology for the determination of chlorine in petroleum samples prepared by emulsions was developed by high resolution molecular absorption spectrometry with continuum source through the diatomic molecule MgCl, in the wavelength 377.01 nm. The preparation of the emulsion was optimized through centroid-simplex design. The conditions of preparation of the emulsions were: 0.5 mL of 5% (v / v) HNO₃, 0.5 mL of xylene and 2 mL of a mixture of n-Propanol / Triton X-100 solvents in the ratio 5:1. The crude oil mass used was about 0.20 g. Magnesium was used as the precursor of the molecule, the optimized concentration was 10 g L⁻¹. The proportional studies between Mg and Cl for the formation of molecules show that to ensure the formation of a MgCl molecule is required for a mass ratio of at least 500 Mg: 1 Cl. A mass of 5 µg of Pd was introduced at each cycle that chemical modifier for increase the thermal stability of the molecular species. The optimized pyrolysis and vaporization temperatures were 800 ° C and 2300 ° C, respectively. For chlorine analysis, eight crude oil samples from the Potiguar Basin and two certified reference materials, lubricated oil (NIST 1848) and fuel oil (NIST 1634c) were used, to verify the accuracy of the method. The calibration strategy against aqueous standards was possible, obtaining the LOD of 5 mg kg⁻¹. Addition / recovery tests were performed and the values obtained were between 92 and 117%, values acceptable analytically. The proposed methodology is simple, fast with simplified sample preparation.

Keywords: Chlorine, petroleum, emulsion, molecule MgCl, HR-CS MAS.

Dedicatória.

*Dedico este trabalho a minha família que sempre me apoiou
e esteve comigo em todos os momentos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir mergulhar diariamente no mar da Sua infinita misericórdia;

Ao meu esposo Júlio Oliveira, pelo companheirismo, paciência, amor e amizade dedicados a mim;

Aos meus pais, Edson e Zélia, pela dedicação na minha formação humana, pelo amor, oração e incentivo para que eu fosse mais longe;

As minhas irmãs, Ionara e Illany, pelo incentivo e companheirismo;

Aos meus orientadores, Professor Djalma Ribeiro, pela orientação, apoio e incentivo dados durante a realização deste trabalho. A professora Tatiane Maranhão, por toda a ajuda, acolhimento em seu laboratório e sua casa, pela orientação e amizade. O meu muito obrigada;

Aos meus amigos e colegas no NUPPRAR, em especial Álvaro, Aécia, Breno, Emily, Jildimara, Larissa, Letícia, Raoni, Rina e Tarcila, que me ajudaram e apoiaram, direta ou indiretamente para a realização deste trabalho;

Aos alunos e professores do Laboratório de Espectrometria de Massas e Atômica (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo acolhimento, atenção e ajuda durante o período em que usei o laboratório;

A Professora Tereza Neuma e aos alunos do Laboratório de Tensoativos, pela colaboração;

Aos Professores Tarcílio Viana e Edney Galvão pelas orientações relacionadas às atividades do PRH 43 e pelo empenho em conseguir auxílios financeiros para viagens de congressos;

A ANP pelo financiamento da bolsa durante o período do doutorado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-	Representação esquemática do HR-CS AAS com monocromador DEMON. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais focalizadores, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador variável, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma em configuração Littrow, (7) Espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle e (9) detector CCD.	30
Figura 2.2-	Curvas esquemáticas de pirólise e vaporização no forno de grafite.....	33
Figura 2.3-	Esquema de uma molécula diatômica passando por uma transição eletrônica induzida pela absorção de um fóton com energia hc / λ	38
Figura 2.4-	Extensão vibracional de uma molécula diatômica.....	39
Figura 2.5-	Movimento rotacional de uma molécula diatômica.....	39
Figura 2.6-	Representação esquemática das estruturas das emulsões simples e múltiplas mais comuns. 1: emulsão simples O/A; 2: emulsão simples A/O; 3: emulsão múltipla A/O/A; 4: emulsão múltipla O/A/O. A: fase aquosa; O: fase óleo; A1: fase aquosa interna; A2: fase aquosa externa.....	42
Figura 2.7-	Característica anfifílica do surfactante.....	44
Figura 4.1-	Fluxograma das etapas do preparo das amostras de petróleo por emulsão.....	53
Figura 5.1-	Espectro 3D obtido por HR-CS GF MAS para a molécula MgCl.....	56
Figura 5.2-	Gráfico de contorno da resposta absorvância obtida através do planejamento experimental Centróide-Simplex para a combinação ternária: xileno, n-Propanol/Triton X-100 (5:1) e HNO ₃ 5%.....	58
Figura 5.3-	Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula MgCl para uma solução padrão de 10 mg L ⁻¹ de cloro (A) e uma amostra de petróleo emulsionada (B), com e sem o uso do modificador químico Pd e o tubo recoberto com W.....	59
Figura 5.4-	Curvas de calibração: Aquosa, curva Emulsionada e curva com Adição do Analito para avaliar a influência da matriz	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1-	Programa de temperatura para recobrimento do tubo de grafite usando W...	52
Tabela 4.2-	Programa de temperatura para determinação de Cl por HR-CS GF MAS....	54
Tabela 5.1-	Planejamento Centróide-Simplex envolvendo os volumes dos componentes da emulsão.....	57
Tabela 5.2-	Resultados do Teste <i>t</i> aplicados às curvas de calibração.....	62
Tabela 5.3-	Parâmetros de mérito do método proposto para determinação do Cl via MgCl por HR-CS MAS.....	62
Tabela 5.4-	Concentração de cloro em amostras certificadas e amostras de petróleo com intervalo de confiança aplicado para 95%.....	63

LISTA DE SIGLAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BSW	<i>Basic Sediments and Water</i>
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada (<i>Charge Coupled Device</i>)
DEMON	Monocromador Duplo Echelle (<i>Double Echelle Monochromator</i>)
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HCL	Lâmpada de Cátodo Ôco (<i>Hollow Cathod Lamp</i>)
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (<i>High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HR-CS GF MAS	Espectrometria de Absorção Molecular de Alta Resolução com Fonte Contínua e Forno de Grafite (<i>High Resolution Continuous Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry</i>)
ICP MS	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
ISAS	Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada (<i>Institute of Spectrochemical and Applied Spectroscopy</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LOD	Limite de Detecção (<i>Limit of Detection</i>)
LSBC	Correção de fundo por mínimos quadrados (<i>Least Square Background Correction</i>)
MAE	Extração assistida por micro-ondas (<i>Microwave assisted extraction</i>)
MIC	Combustão Induzida por Micro-ondas (<i>Microwave-induced combustion</i>)
MIP	Plasma Induzido por Micro-ondas (<i>Microwave-induced plasma</i>)
NAA	Análise de ativação de nêutrons (<i>Neutron activation analysis</i>)

PGMs	Metais do grupo da platina (<i>Platinum group metals</i>)
RF	Radiofrequência
STPF	Forno-Plataforma com Temperatura Estabilizada (<i>Stabilized Temperature Platform-Furnace</i>)
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Objetivo Geral.....	17
1.2. Objetivos Específicos.....	17
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	19
2.1. Cloro em petróleo.....	19
2.2. Técnicas utilizadas para determinação de cloro em petróleo.....	21
2.2.1. Condutometria.....	21
2.2.2. Potenciometria.....	22
2.2.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado- ICP OES.....	23
2.2.4. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP MS	26
2.2.5. Cromatografia de Íons.....	27
2.2.6. Espectrometria de Absorção Atômica.....	28
2.2.7. Espectrometria de Absorção atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua.....	29
2.2.7.1. Forno de grafite.....	32
2.2.7.1.1. Modificadores químicos.....	34
2.2.8. Espectrometria de Absorção Molecular de Alta Resolução com Fonte Contínua.....	37
2.3. Métodos de preparo de amostras.....	40
3. ESTADO DA ARTE.....	46
4. METODOLOGIA	51
4.1. Instrumentação.....	51
4.2. Reagentes.....	51
4.3. Preparo das soluções.....	51

4.4. Programa de recobrimento do tubo de grafite.....	52
4.5. Preparo da amostra de petróleo por emulsão.....	53
4.6. Determinação de cloro via molécula de MgCl.....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1. A escolha da molécula de MgCl.....	56
5.2. Planejamento experimental.....	57
5.3. Otimização do programa de temperatura.....	58
5.4. Concentração de agente formador de magnésio.....	60
5.5. Estudo da concentração de paládio como modificador químico.....	60
5.6. Avaliação da interferência da matriz na determinação de cloro.....	61
5.7. Determinação de cloro via molécula de MgCl em amostras de petróleo.....	62
6. CONCLUSÕES.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos aromáticos e policíclicos (resinas e asfaltenos), além de elementos de origem inorgânica. A produção de petróleo é frequentemente associada à alta produção de água, que pode estar livre ou emulsionada (BRADLEY; 1992, SPEIGHT, 2002; FARAH, 2013).

Esta água apresenta sais, que são principalmente cloretos de cálcio, magnésio e sódio, sendo o cloreto de sódio o mais abundante (FAHIM et al., 2012). Os sais são incorporados durante a formação do óleo no reservatório, e uma pequena parte pode estar associada ao contato com a água (devido à injeção de água produzida durante o processo de produção do petróleo). Há uma grande variação do teor de sais presentes no óleo, dependendo da fonte, das zonas de produção e até mesmo dos campos de produção (SPEIGHT, 2002).

O cloreto é considerado um dos principais contaminantes do petróleo, pois interfere no processo de transporte e refino e pode ser transferido para os produtos derivados finais (MORIGAKI, 2010). Durante o refino, a presença de cloreto pode levar a formação de HCl, causando sérios problemas de corrosão (FAHIM et al., 2012). Por esse motivo, as refinarias são equipadas com dessalinizadores, que são capazes de remover grande parte do sal residual presente (THOMAS, 2004).

A concentração de cloro em petróleo é expressa em termos de concentração de NaCl e a determinação é realizada normalmente por titulação potenciométrica (ASTM, 2015). Esse método apresenta várias limitações, entre elas a baixa sensibilidade e susceptível à interferência (DOYLE et al., 2013). O desafio analítico está em desenvolver metodologias adequadas à determinação de cloro em amostras complexas como petróleo.

Atualmente, uma alternativa para a determinação de cloro em petróleo é o uso da técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS). Com ela é possível medir a absorção de espécies moleculares permitindo a determinação de forma indireta de espécies elementares, tais como halogênios, desde que a largura espectral da absorção seja compatível às das linhas atômicas, como é o caso da absorção causada por moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina (WELZ, 2005; WELZ et al., 2009).

No caso de matrizes complexas, como o petróleo, se faz necessário um criterioso preparo da amostra. Apesar da técnica permitir a introdução da amostra em forma sólida, a heterogeneidade desse tipo de matriz apresenta algumas limitações como baixa exatidão e precisão, e como a quantidade utilizada da amostra é pequena, não apresenta uma boa representatividade (CAL-PRIETO et al., 2002 apud ARCÊNIO, 2016).

O preparo de amostras na forma de emulsão surge como alternativa, pois é um procedimento extremamente simples e rápido. Na emulsificação é exigido um mínimo de manipulação da amostra, além disso, a matéria orgânica não é destruída e nem se utiliza grandes quantidades de reagentes (AUCÉLIO et al., 2007). As emulsões de amostras de petróleo podem ser facilmente introduzidas no forno de grafite, de forma automatizada, por exemplo. Assim, esse preparo mostra-se promissor para o uso em HR-CS GF MAS, técnica escolhida neste trabalho para a determinação de cloro em petróleo, através da formação da molécula diatômica MgCl. Essa espécie molecular ainda não foi mencionada na literatura para este fim, o que torna este trabalho inédito.

1.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um método analítico capaz de determinar cloro, de forma indireta, em amostras de petróleo, preparado por emulsão via molécula de MgCl, por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite.

1.2. Objetivos específicos

- Otimizar a composição da emulsão através de um planejamento experimental de misturas Centróide-Simplex;
- Avaliar a estabilidade térmica da molécula através das temperaturas de pirólise e vaporização;
- Investigar a concentração de magnésio para formação da molécula de MgCl;
- Avaliar a estabilidade térmica da espécie molecular MgCl em função da massa utilizada do modificador paládio
- Investigar a influência que a matriz exerce sobre a calibração;
- Aplicar o método desenvolvido às amostras de petróleo da Bacia Potiguar.
- Verificar a exatidão do método desenvolvido através de material de referência certificado.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1. Cloro em petróleo

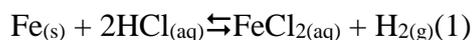
A produção de petróleo está frequentemente associada com água produzida de alta salinidade. O teor de sal do óleo está associado às condições de reservatório e da produção, não sendo uma propriedade intrínseca do óleo cru. Porém, é uma propriedade importante para o armazenamento e transporte deste (FARAH, 2013). A porcentagem de sal existente no petróleo deve ser mantida abaixo de certos limites. O teor salino máximo (expresso em NaCl), aceito na produção, é de 570 mg/L e pelas refinarias é de 285 mg/L, sendo geralmente expresso como a massa de cloreto de sódio, em mg, dissolvida em 1 L de petróleo. Outro fator que contribui com a salinidade dos petróleos é o teor de água e sedimentos que nas refinarias o máximo aceitável é de 1% BSW (Basic Sediments and Water - teor de água e sedimentos) (THOMAS, 2004).

A maioria do cloro presente no óleo cru está sob a forma inorgânica (cloretos majoritariamente de sódio, além de cálcio e de magnésio) e é efetivamente removido pela dessalgadora, quando em concentrações superiores à 3 mg kg⁻¹ de óleo (NACE, 2005; FARAH, 2013).

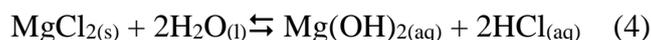
O petróleo é submetido ao processo de desidratação/dessalgação antes de ser transportado dos campos produtores, para atingir as especificações da refinaria. A desidratação consiste na separação e remoção de grande parte da água, e a dessalgação é o processo de lavagem do petróleo com água doce para remover grande parte do sal residual presente (FAHIM et al., 2012). Ao chegar às refinarias, o petróleo é novamente dessalgado com a finalidade de reduzir o teor de sais para níveis inferiores a 5 mg/L (MORIGAKI, 2010). A concentração de sais em petróleos pode variar em uma ampla faixa, dependendo dos processos de produção e dos procedimentos de transporte e estocagem. Os sais solúveis na salmoura, carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio são os principais agentes causadores da corrosão (devido à presença de cloretos) e incrustação (devida aos sulfatos e carbonatos) durante o refino do petróleo (THOMAS, 2004).

Os sais contidos no petróleo constituem uma fonte de corrosão por gerarem ácido clorídrico nos equipamentos de destilação. A ação corrosiva torna-se ainda mais acentuada pela presença de compostos sulfurosos (H₂S, mercaptanas etc.) e ocorrência de uma reação de oxidação-redução entre estes compostos e o ácido clorídrico, derivado dos sais por hidrólise. O ácido

reage com o ferro, formando cloreto de ferro (Equação 1), o qual, por sua vez, reage com o gás sulfídrico, para produzir sulfeto de ferro e ácido clorídrico (Equação 2) (THOMAS, 2004).



Na refinaria durante a destilação do petróleo, poderá haver a formação de depósitos inorgânicos, após a evaporação da água. Os cloretos de cálcio e magnésio podem hidrolisar à altas temperaturas e formar ácido clorídrico, que poderá reagir no topo das torres de destilação, (Equação 3 e Equação 4) (FAHIM et al., 2012).



Após a evaporação da água, cristais de cloreto de sódio ficam dispersos nas frações pesadas, como é o caso do resíduo de vácuo, que é utilizado para a produção de óleo combustível e de asfalto. O cloreto de sódio no óleo combustível provoca o aparecimento de resíduos de queima, capazes de provocar corrosão em caldeiras e nos fornos. O cloreto de sódio também reduz a ductilidade do asfalto, que é a medida em termos do alongamento (cm) que a amostra sofre até o momento da ruptura (BERNUCCI et al., 2006). Parte do resíduo de vácuo é utilizado como carga para as unidades de craqueamento catalítico (FCC) que podem promover a formação de ácido clorídrico a partir do cloreto de sódio, isso porque operaram em temperaturas de até 700°C. A outra parte do sal, não decomposto no processo de FCC, pode aderir à superfície do catalisador da FCC que, durante a sua regeneração do catalisador, poderá haver a formação de compostos que irão diminuir a atividade do mesmo (THOMAS, 2004; SJOBLÖM et al., 2007).

Alguns estudos mostram que, em menores proporções, existe o cloro não-extraível, que não é removido pela dessalgadora. A natureza desse cloro não-extraível (*phantom*) ainda não está totalmente esclarecida, mas provavelmente incluem o chamado “cloro orgânico” (natural ou adicionado) e cloreto encapsulado em asfaltenos de alto ponto de fusão, cuja presença pode levar à formação de ácido clorídrico durante as etapas do processamento do óleo (NACE, 2005).

Neste sentido, faz-se necessária a determinação de cloro no petróleo para a diminuição de prejuízos causados na indústria. O desafio analítico está em metodologias adequadas à

determinação de cloro em amostras complexas como petróleo. Algumas técnicas clássicas e outras instrumentais são comumente utilizadas, porém criterioso processo de preparo de amostra se faz necessário.

2.2. Técnicas utilizadas para determinação de cloro em petróleo

2.2.1. Condutometria

A condutometria baseia-se na medida da condutância elétrica de soluções iônicas. A condução da eletricidade está relacionada com a migração de íons negativos positivos quando se aplica uma diferença de potencial entre dois eletrodos inertes. Os íons negativos migram para o eletrodo de maior potencial (eletrodo positivo) e os íons positivos para o eletrodo de menor potencial (eletrodo negativo). A condutância de uma solução iônica depende do número de íons presentes, bem como das cargas e das mobilidades dos íons (OHLWEILER, 1987; RADIOMETER ANALYTICAL, 2004)

Duas técnicas analíticas compõem a condutometria: a titulação condutométrica e a condutometria direta. Na titulação condutométrica mede-se o aumento ou diminuição da condutância durante um processo de titulação. A curva de titulação deve apresentar uma descontinuidade no ponto de equivalência e o volume de equivalência, neste ponto, é usado para a determinação da concentração da amostra (OHLWEILER, 1987).

Na análise condutométrica direta, a concentração do eletrólito é determinada através de uma única medição de condutância da solução. As células utilizadas para as medidas de condutância devem possuir características apropriadas. Podem ser usadas células que permitem variar a constante da célula com um maior ou menor afastamento dos elétrodos ou células de imersão, que é um dispositivo com os elétrodos em posições fixas para ser colocado na solução em um copo. A condutometria direta é, frequentemente, um método rápido para determinar uma espécie condutora formada no processo da análise (OHLWEILER, 1987).

A American Society for Testing and Materials (ASTM) recomenda o uso da norma ASTM D 3230 para determinação de cloro em petróleo por condutometria direta. A norma descreve uma metodologia onde a medida da condutividade do óleo que está relacionada à presença de cloretos de sódio, de cálcio e de magnésio. Uma alíquota de 10 mL de petróleo é dissolvida em uma mistura de 1-butanol e metanol, em seguida é medida a condutividade. 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 (NaCl, MgCl₂ e CaCl₂). 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 (ASTM, 2004).

2.2.2. Potenciometria

Potenciometria é uma técnica de análise que baseia-se na medida do potencial de uma célula eletroquímica na ausência de corrente. O equipamento utilizado em métodos potenciométricos são simples e de baixo custo, incluem: um eletrodo indicador, um eletrodo de referência e um dispositivo para medir o potencial. O eletrodo indicador é o eletrodo cujo potencial depende da concentração do íon que está sendo determinado. Existem dois tipos de eletrodos indicadores: os metálicos e os de membrana (HARRIS, 2001, SKOOG, 2009). O eletrodo de referência tem um potencial exatamente conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução do analito. Os dois eletrodos mais comumente empregados como referência são os de calomelano e prata/cloreto de prata. O instrumento utilizado para realizar a medida do potencial é denominado potenciômetro e normalmente permite que a medida seja feita na escala de milivolts (mV) ou pH (SKOOG, 2009).

O potencial de uma célula eletroquímica pode ser medido através da potenciometria direta, a qual permite relacionar o potencial com a atividade (ou a concentração) de uma espécie iônica ou através de uma titulação potenciométrica, que mede a variação do potencial da célula após cada adição de um titulante sobre a amostra. As titulações potenciométricas oferecem vantagens adicionais sobre a potenciometria direta. Elas não são dependentes da medida de valores absolutos, pois a medida é baseada no volume de titulante que provoca uma variação rápida no potencial próximo do ponto de equivalência (HARRIS, 2001).

As titulações potenciométricas têm sido automatizada sem uma variedade de diferentes maneiras e tituladores comerciais estão disponíveis no mercado. Esse método fornece dados que são mais confiáveis que aqueles gerados por titulações que empregam indicadores químicos, por exemplo, e é particularmente útil com soluções coloridas ou turvas e na detecção da presença de espécies insuspeitas (HARRIS, 2001, VOGEL, 2002),

A norma ASTM D 6470 é recomendada para a determinação de cloreto, na forma de NaCl, em petróleo. O sal presente no óleo é extraído com solvente orgânico e água. É utilizada uma

massa de, aproximadamente, 40g de petróleo previamente solubilizado em xileno, é aquecida num balão onde são adicionados álcool etílico ou isopropílico e acetona. Em seguida a mistura é aquecida até a ebulição e, após resfriamento, é adicionado água e a solução é novamente aquecida por mais 15 min. Após esse tempo, ocorre à separação de fases, a fase aquosa é recolhida através de um dreno no balão de aquecimento. É retirada uma alíquota de 50mL da fase aquosa e feita a adição de HNO₃. Posteriormente, a concentração de cloreto é determinada por titulação potenciométrica. O limite de detecção da técnica é de 2 mgL⁻¹. Este método pode ser aplicado para petróleo, resíduos e óleo combustível (ASTM, 2015).

Outra norma é a ASTM D 4929, que descreve um método para a determinação de cloro orgânico, para concentrações superiores a 1 mg kg⁻¹. É feita a destilação do petróleo a 204 °C para a obtenção da nafta e esta é lavada com água, sucessivamente, para a remoção de cloreto inorgânico. São sugeridos dois procedimentos distintos. Em um, a amostra é injetada em um forno aquecido eletrotermicamente a 800°C, na presença de 80% de O₂ 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. No outro, uma fração de 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 potenciometricamente com AgNO₃(ASTM, 2015). Outras normas também se referem à determinação de cloro, porém nos derivados de petróleo. O cloro pode ser determinado em graxas e óleos lubrificantes contendo aditivos e aditivos concentrados, querosene, óleo combustível (ASTM, 2000; ASTM, 2000) e em carvão (ASTM, 2013; ASTM, 2015).

2.2.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado- ICP OES

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) baseia-se na emissão de radiações quando átomos neutros ou íons gasosos são excitados termicamente. Através das radiações emitidas em cada comprimento de onda, pode-se identificar o elemento emissor e a partir da medida da intensidade desta radiação determina-se a concentração do elemento em questão presente na amostra (NÖLTE, 2003).

Para isso é necessária uma fonte que permita a transferência de energia para que ocorra a excitação dos átomos e íons. Isto ocorre por meio do plasma, geralmente de argônio, que pode ser definido como um gás parcialmente ionizado onde coexistem elétrons livres e íons positivos

em movimento (GINÉ, 1998). Para o processo de formação do plasma, são necessários uma tocha, uma bobina de indução e uma fonte de radiofrequência(RF). Um campo magnético é introduzido na tocha, através da passagem de uma corrente elétrica pela bobina que fica ao redor dela. A bobina está ligada à fonte de RF, que oscila numa frequência de 27 a 40 MHz. O plasma de argônio pode atingir temperaturas de até 10000 K.

Na técnica de ICP OES, a amostra é introduzida como uma solução, sendo nebulizada na forma de um fino aerossol. O aerossol 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 (NÖLTE, 2003). 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, sendo que a eficiência de introdução de amostra no plasma é de 1 a 2%. O aerossol é então transportado para o centro do plasma, conduzido pelo gás de nebulização através do tubo injetor onde rapidamente, sofre dessolvatação, vaporização em nível molecular e dissociação em átomos, sendo alguns deles ionizados, tornando-se excitados no plasma para emitir radiação eletromagnética (luz). Esta emissão de radiação aparece, principalmente, na faixa espectral do visível e ultravioleta ocorrendo como linhas discretas, sendo separadas de acordo com seus comprimentos de ondas por um difrator ótico e, posteriormente, sendo utilizadas para identificação e quantificação de elementos específicos. 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 (NÖLTE, 2003). Na montagem Paschen-Runge existe uma grade de dispersão de linha, várias fendas de saída e vários detectores todos dispostos em intervalos ao redor de um círculo de Rowland. Nesta montagem, a rede é fixa na periferia do círculo de Rowland (isto é, não gira). Isto significa que as fendas de saída são, portanto, concebidas para permitir apenas um comprimento de onda específico cada um através de seu respectivo detector. Uma vez que existe apenas uma quantidade finita de espaço em torno da periferia do círculo de Rowland, o número de linhas que podem ser determinadas simultaneamente é limitado. Um máximo de aproximadamente 60 linhas pode ser programado no momento da fabricação, embora a maioria dos instrumentos use apenas cerca de 30. Uma vez que o policromador Paschen-Runge é tão inflexível, a escolha das linhas deve ser feita com muito cuidado. Se outras linhas forem posteriormente necessárias, então a alteração do dispositivo será muito

dispendiosa em termos de tempo e custo. Normalmente, o detector para monocromadores e para o policromadores Paschen-Runge é o PMT (Photomultiplier tube) (HILL, 2007).

Já a montagem Echelle é bem mais flexível. Possui dois dispositivos de dispersão: uma grade de difração (Echelle) e um prisma de fluoreto de cálcio para escolher as ordens espectrais que são subsequentemente formadas pela rede Echelle. O comprimento de onda é selecionado pela simultânea rotação do prisma e da grade que permitem decompor o espectro da radiação incidente e isolar o comprimento de onda de interesse. A grade de Echelle gera um arranjo bidimensional do espectro e as diferentes ordens espectrais são separadas pelo prisma, produzindo alta resolução, minimizando a superposição de linhas e, conseqüentemente, a interferência espectral. Os espectrômetros de echelle geralmente têm um detector de estado sólido (CCD - Charge Coupled Device ou CID - Charge Injection Device). Os detectores possuem a função de converter os fótons incidentes em sinal elétrico (HILL, 2007).

Embora a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado seja uma técnica sensível para determinação de metais, a determinação de não-metais é menos comum. Isso porque, as linhas de emissão mais sensíveis se encontram abaixo de 200nm e esses elementos apresentam altas potencias de ionização. Oxigênio e vapor d'água são interferências suscetíveis a faixa de comprimentos de ondas dos halogênios, pois podem absorver radiação (HARRIS, 2003). Katschthaler e Nakahara (KATSCHTHALER et al., 1995; NAKAHARA; NISHIDA, 1998) utilizaram um plasma de hélio induzidos por micro-ondas, na tentativa de melhorar os limites de detecção. Devido a maior energia disponível neste plasma, é possível atomizar, ionizar e excitar esses elementos em maior extensão. No entanto, a baixa robustez do MIP (*Microwave-induced plasma*) e pelo fato da região analítica ser muito pequena, fez com que atualmente a técnica seja pouco utilizada.

Para diminuir as interferências, foram desenvolvidos sistemas ópticos com vácuo ou purgados, que permitem a determinação de halogênios com comprimentos de ondas de emissão abaixo de 200nm, como por exemplo, bromo (154,07 nm), cloro (134,72 nm), iodo (178,28 nm), enxofre (180,73 nm) e fósforo (177,50 nm) (KRENGEL-ROTHENSEE et al., 1999).

Antes et al.(2010) determinaram Cl em combustíveis fósseis por ICP OES, utilizando a linha de emissão de 134,724nm, após decomposição da amostra por piroidrólise. O limite de quantificação obtido foi de 48 $\mu\text{g g}^{-1}$.Pereira et al.(2009) determinaram Cl em petróleo extra pesado, após combustão induzida por micro-ondas(MIC), utilizando a linha de emissão de 134,724 nm. Obtiveram limites de detecção de 12 $\mu\text{g g}^{-1}$. Porém, a determinação de cloro não

é algo trivial, sendo outras técnicas constantemente exploradas com intuito de desenvolvimento de novos métodos.

2.2.4.A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado- ICP MS

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é fundamentada no uso das altas temperaturas do plasma para a geração de íons positivamente carregados (M^+), sendo esses separados no espectrômetro de massa. A amostra é introduzida no plasma de maneira semelhante ao ICP OES, ocorre a nebulização e as gotículas menores são separadas. Íons M^+ são gerados no plasma e amostrados pela interface por diferença de pressão. O cone de amostragem e o skimmer constituem a interface. 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 a função de conduzir os íons provenientes da interface em direção ao separador de massa, como também 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. Os íons são separados de acordo com a sua m/z no separador de massa, e finalmente conduzidos ao detector. Esta técnica, além de ser multielementar, permite ainda a determinação isotópica dos elementos (JARVIS et al., 1992).

Esta técnica apresenta elevada sensibilidade para elementos metálicos. Porém, para elementos não metálicos, especialmente Cl, Br e I não é tão boa, devido ao baixo grau de ionização desses elementos no plasma de argônio, que é da ordem de 0,9%; 4,5% e 34% para Cl, Br e I, respectivamente (JARVIS et al., 1992). Sérias interferências espectrais podem ser causadas na determinação de halogênios. O alto potencial de ionização desses elementos, quando comparado aos outros, torna a técnica menos sensível. O Cl, por exemplo, possui dois isótopos, ^{35}Cl e ^{37}Cl , cuja abundância natural é 75,8 e 24,2%, respectivamente. Ambos os isótopos são afetados por interferências de espécies poliatômicas, porém a principal interferência poliatômica na determinação de cloreto ($^{37}\text{Cl}^+$) é a formação de $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ (JARVIS et al., 1992; SMITH; HOUK, 1990). Antes et al. (2010) determinaram Cl em combustíveis fósseis por DRC-ICP-MS, no qual o isótopo monitorado foi o $^{35}\text{Cl}^+$, após decomposição da amostra por piroidrólise. O limite de quantificação obtido foi de $6,0 \mu\text{g g}^{-1}$. Usando um sistema elétrico de vaporização, Antes et al. (2013) determinaram Cl em coque de petróleo por ICP-MS, monitorando o isótopo $^{35}\text{Cl}^+$ e obtendo o limite de quantificação de $3,5 \mu\text{g g}^{-1}$.

Dullius et al. (2011) determinaram Cl por ICP-MS em coque de petróleo. A amostra foi inserida através de um sistema de vaporização eletrotérmica. O limite de detecção obtido foi de 3,5 mg g⁻¹. Assim, fica evidenciado que o tratamento de amostras ou uso de sistemas de introdução de amostras diferenciados devem ser empregados para viabilizar a determinação de halogênios, tal como o cloro, por ICP-MS.

2.2.5. Cromatografia de íons

A cromatografia de íons é uma das técnicas mais aplicáveis na determinação de halogênios, e baseia-se no processo de troca reversível de íons entre uma solução e um sólido insolúvel inorgânico ou polimérico, contendo íons fixos e contra-íons trocáveis (WEISS, 2004). Essa técnica é constituída, basicamente, por uma fase móvel que deve ser compatível com o método de detecção, uma coluna de separação contendo uma fase estacionária adequada para a separação do analito, um supressor químico, e geralmente, um detector de condutividade (EITH, 2006).

O processo de separação resulta das interações específicas entre as espécies presentes na amostra em ambas às fases. As colunas utilizadas são constituídas por um grupo funcional carregado, geralmente SO₃⁻, COO⁻, NH₃⁺, NR₃⁺ ligado à uma matriz polimérica, como sílica ou copolímero do tipo poliestireno-divinilbenzeno. Como na fase móvel também contém espécies iônicas, ocorre uma competição entre a distribuição das espécies presentes entre a fase móvel e a fase estacionária. Para cada íon, o processo de troca é caracterizado pelo equilíbrio de distribuição entre a fase móvel e a fase estacionária (MEYER, 2004).

Dependendo do grupo funcional ligado à matriz polimérica, os trocadores utilizados podem ser classificados em fortes, médios e fracos. Os trocadores iônicos fortes são aqueles que se ionizam completamente em uma ampla faixa de pH, como grupos sulfônico e amônio quaternário. O grau de dissociação dos trocadores iônicos fracos e médios é dependente do pH e, desta forma, a capacidade destes trocadores varia em função do pH (COLLINS et al., 2006).

Esta técnica permite que, após a separação, a condutância elétrica seja usada para a detecção e determinação quantitativa dos íons em solução. Pelo fato da condutância elétrica ser uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução, o detector por condutividade tem a capacidade de monitorar todas as espécies iônicas. O problema que ocorre na aplicação da condutância elétrica para quantificar as espécies iônicas eluídas pode ser causado pela alta condutividade dos íons presentes na fase móvel, principalmente devido ao íon sódio, impossibilitando a quantificação de outros íons. Para superar este problema, usa-se o supressor

do eluente, posicionado após a coluna de separação, onde ocorre a conversão dos íons do eluente em espécies que contribuam para uma condutância baixa ou nula (COLLINS et al., 2006).

A cromatografia de íons é uma técnica de separação muito versátil para a determinação de ânions e cátions, proporcionando baixos limites de detecção para os elementos (EITH, 2006). Porém, é necessária a remoção da matriz para evitar interferências como a perda na eficiência e sobreposição de sinais. Uma alternativa é a diluição da amostra ou a utilização de sistemas que permitam um pré-tratamento e remoção da matriz como, por exemplo, a utilização de uma coluna de troca iônica anterior à coluna de separação (SCHMIDT et al., 2004). Alguns tipos de matrizes, como, por exemplo, sedimentos e petróleo, são impossíveis de serem introduzidos nessa técnica sem antes terem passado por um processo de decomposição. Pereira et al. (2008) usaram a combustão induzida por micro-ondas (MIC) para determinar Cl em coque de petróleo por cromatografia iônica. Obtiveram o limite de quantificação de $3,8 \mu\text{g g}^{-1}$. Já Antes et al. (2011) determinaram Cl em petróleo pesado, usando a pirolólise para decompor a amostra. Obtiveram limites de quantificação de $4,5 \mu\text{g g}^{-1}$.

2.2.6. Espectrometria de Absorção atômica

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) é baseada na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de raias estreitas características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. Átomos livres (estado gasoso) são gerados em um atomizador e são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral (WELZ; SPERLING, 1999).

Os componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica são: a fonte de radiação, o atomizador, o monocromador e o detector. Os tipos mais comuns de atomização são: atomização por chama, atomização eletrotérmica, por geração de hidretos e atomização por vapor frio (SKOOG et al., 2009). A fonte de radiação mais usada é a lâmpada de cátodo ôco (HCL). Ela consiste em um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro, contendo um gás inerte, como o argônio, a pressões de 1 a 5 torr. Para que a Lei de Beer seja obedecida, ou seja, para se ter uma relação linear entre o sinal analítico e a concentração, é necessário que a largura da linha da fonte seja estreita em relação a linha à largura da linha de absorção (SKOOG et al., 2006).

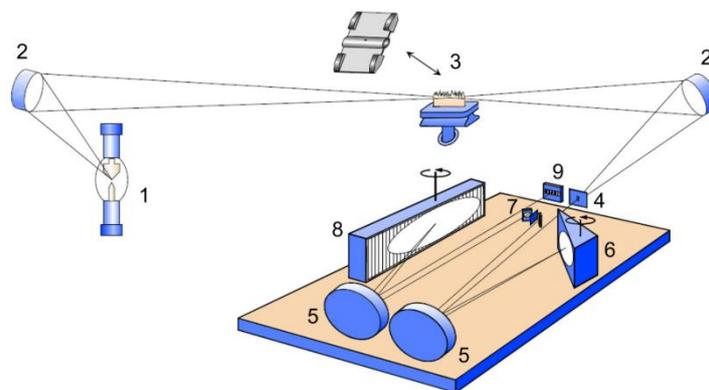
Uma das limitações mais mencionadas desta técnica é o fato dela determinar apenas um elemento por vez, o que torna o procedimento relativamente lento quando se tem de determinar uma grande quantidade de elementos em muitas amostras. Esta técnica também requer uma coleção de lâmpadas (em geral, uma para cada analito), que têm vidas úteis limitadas. Como a absorção é medida apenas sobre intervalos espectrais consideravelmente estreitos, correspondentes à largura da linha atômica emitida pela fonte de radiação, restringe consideravelmente a informação disponível sobre o ambiente espectral, sendo esta a maior limitação desta técnica (BORGES et al., 2005).

Por muito tempo esta técnica foi estudada para determinação de não metais, como halogênios, por exemplo (WELZ et al., 2009). Como esses elementos não apresentam linhas de absorção dentro da faixa oferecida pelos equipamentos, uma alternativa foi a geração e quantificação de moléculas para determinação indireta desses compostos (BAUMBACH et al., 2013). Porém, baixos limites de detecção e interferentes espectrais foram obtidos devido ao uso de uma fonte de linha que fornece baixa intensidade de radiação. A baixa/média resolução de monocromadores, a correção de fundo inadequada e a dificuldade na seleção das linhas apropriadas, já que as principais linhas de absorção estão localizadas em comprimentos de onda menores que 190 nm, também contribuíram para o surgimento desses problemas. Assim, impossibilitando o emprego de espectrômetros convencionais de AAS para a determinação de halogênios (WELZ; SPERLING, 1999).

2.2.7. Espectrometria de Absorção atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) consiste em uma remodelação dos espectrômetros que operavam com fontes de linha. Em 1996 foi descrito por Heitmann et al. (1996) o primeiro instrumento de HR-CS AAS com as configurações semelhantes ao modelo usado atualmente. Físicos do grupo de Becker-Ross no ISAS, em Berlim(Alemanha), tomando como base um modelo comercial, desenvolveram um novo espectrômetro, cuja configuração é mostrada na Figura 2.1, que consiste numa lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade de emissão como fonte contínua, um monocromador *echelle* duplo (DEMON) com um poder de resolução superior $a\lambda/\Delta\lambda \approx 110.000$ e um detector com arranjo linear com dispositivo de carga acoplada (CCD) com uma resolução de cerca de 2 pm por *pixel* na faixa de UV distante (WELZ et al., 2003).

Figura 2.1 - Representação esquemática do HR-CS AAS com monocromador DEMON. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais focalizadores, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador variável, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma em configuração Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle e (9) detector CCD.



Fonte: WELZ et al., 2014.

A lâmpada de arco curto de xenônio, usada como fonte de radiação, opera em modo *hot-spot*, no qual a descarga é caracterizada pela formação de um ponto de plasma de pequenas dimensões (diâmetro menor que 0,2 mm), próximo à superfície do cátodo e devido a curta distância entre os eletrodos (≤ 1 mm) e ao gás interno sob alta pressão (cerca de 17 bar em temperatura ambiente) fornece uma elevada potência radiante, especialmente na região do UV. A lâmpada é operada a uma potência nominal de 300 W. O feixe formado sobre a superfície do eletrodo é instável em relação ao seu posicionamento, devido ao pequeno diâmetro do ponto de emissão. Um pequeno espelho para a correção do posicionamento do feixe, há um sistema de estabilização em relação à entrada do monocromador, onde um pequeno espelho elipsoidal controlado por um dispositivo piezoelétrico move-se para garantir que o feixe de radiação esteja incidindo efetivamente no centro do atomizador. Com estas características, a intensidade de emissão excede a de uma lâmpada de cátodo oco em 1 a 3 ordens de grandeza, o que contribui para a obtenção de elevada razão sinal/ruído (WELZ et al., 2005).

O DEMON (double-echelle monochromator) é um monocromador de alta resolução e é constituído basicamente por um prisma e uma rede de difração echelle, em arranjo Littrow. A principal função do prisma é realizar a pré-dispersão da radiação emitida.

Um pequeno seguimento do espectro contínuo é disperso passando primeiro por uma fenda intermediária ajustável e em seguida pela rede echelle. O ajuste preciso do comprimento de onda é realizado pela rotação do prisma e da rede echelle, através de motores de passos. Uma

lâmpada de neônio interna é posicionada em frente à fenda intermediária, emitindo várias linhas relativamente estreitas na faixa de 580 a 720 nm, com o intuito de estabilizar o comprimento de onda e contornar quaisquer problemas de flutuação. A radiação que é emitida pela lâmpada de neônio não passa pelo prisma pré-dispersor, logo, as linhas são separadas pela rede echelle em várias ordens sobrepostas, onde para cada posição da rede há ao menos uma linha de Ne que irá atingir o detector. Estas linhas são incididas sobre determinados pixels do detector e esse sistema é utilizado para estabilização.

O *software* do instrumento confere se a linha de referência está posicionada no pixel esperado para aquela região do intervalo espectral selecionado. Então, a radiação dispersa pelo monocromador incide no detector, que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD), sensível na região do UV. A maior vantagem do uso de um monocromador echelle de alta resolução e um detector linear de dispositivo de carga acoplada consiste nas informações adicionais fornecidas sobre o ambiente espectral que se tornam disponíveis, e podem ser obtidas informações tridimensionais, ou seja, absorvância sobre o tempo e sobre o comprimento de onda. O detector possui 512 detectores independentes, dos quais 200 são habitualmente utilizados para propósitos analíticos (WELZ et al., 2003; WELZ et al., 2005).

O *software* do instrumento também possibilita eliminar interferências espectrais causadas por fundo não estruturado, como é o caso das moléculas diatômicas, através da correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC, Least Square Background Correction). Com ele é possível medir e armazenar os espectros de referência que poder ser subtraídos da amostra real. Uma vez identificada a espécie responsável pela interferência espectral, um espectro do interferente é então gerado a partir de um padrão que contenha a substância interferente e subtraído do espectro da amostra.

O procedimento matemático usado neste caso é uma regressão linear do espectro de referência para cada espectro da amostra, onde no mínimo 20 espectros completos da amostra são armazenados por segundo. Ocorre a multiplicação por um fator de correção onde o espectro de referência será aumentado ou reduzido. As diferenças entre o espectro da amostra e o espectro de referência, bem como seus mínimos quadrados são calculadas pixel a pixel. A soma dos quadrados dos valores será adicionado após a variação do fator de correção, para minimizar a soma dos quadrados, ou seja, encontrar os mínimos quadrados. Com esta ferramenta, é possível minimizar ou eliminar sobreposições espectrais originadas por eventos descontínuos. Esse recurso matemático associado a alta resolução do instrumento HR- CS AAS permitiu o

que antes seria um interferente advindo de uma espécie molecular ser monitorado através de uma banda tornando possível a determinação indireta de espécies moleculares pela técnica (WELZ et al., 2005).

2.2.7.1. Forno de grafite

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) é uma técnica bastante utilizada quando se deseja a determinação de elementos em baixas concentrações, isso devido à sua alta seletividade e sensibilidade (WELZ, 1999).

O tubo de grafite utilizado como atomizador foi desenvolvido por L'vov em 1959. Ele é aquecido por resistência à passagem de uma alta corrente elétrica em baixa voltagem através do tubo (efeito Joule). É possível a introdução de alguns microlitros ou de poucos miligramas da amostra no interior do tubo de grafite, com auxílio de uma micropipeta ou de um amostrador automático. A amostra é submetida a um programa de aquecimento adequado, onde o analito presente na amostra é separado da matriz e dissociado em átomos gasosos no estado fundamental. Programas típicos de temperaturas incluem etapas de secagem, pirólise, atomização para átomos ou vaporização para moléculas além da limpeza do tubo (WELZ, 1999).

Durante todo o programa de aquecimento, exceto na etapa de atomização, um fluxo de gás inerte, geralmente argônio percorre o tubo através de suas extremidades para evitar a combustão e oxidação do grafite pelo oxigênio em altas temperaturas, e um fluxo de gás interno é adicionado para remover vapores da matriz e do solvente gerados durante as etapas de secagem e pirólise (WELZ, 1999).

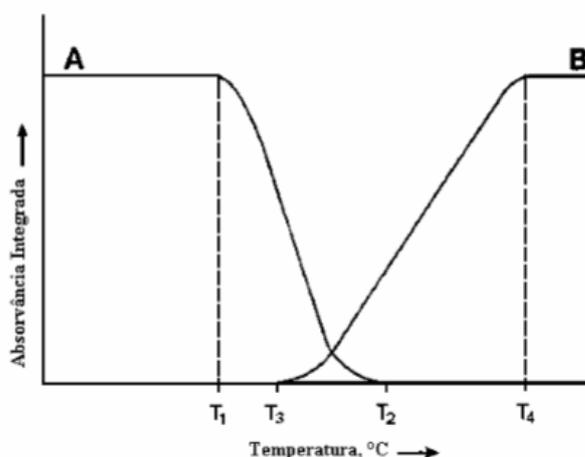
Na etapa de secagem ocorre a eliminação dos solventes da amostra. A eliminação da matriz ocorre na etapa de pirólise, com o objetivo de diminuir problemas de interferência. Durante esta etapa, as temperaturas a serem utilizadas devem ser suficientemente altas para volatilizar os concomitantes da amostra, sem que ocorram perdas do analito. Dependendo da matriz e do analito a ser determinado, a temperatura usada nessa etapa deve ser otimizada, sendo necessária a construção de curvas de pirólise. Na etapa de vaporização ou atomização, a temperatura deve ser suficientemente alta para converter o átomo do estado condensado para o estado de vapor, sem ionizá-lo. Assim como na temperatura de pirólise, a temperatura de atomização também deve ser otimizada (WELZ, 1999).

As curvas de pirólise e atomização/ vaporização são normalmente utilizadas para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização, mas também permitem obter informações sobre os mecanismos de atomização/ vaporização e de interferência. Esse processo baseia-se na avaliação da variação do sinal analítico (absorvância) em função da temperatura destas etapas.

A Figura 2.2 apresenta duas curvas esquemáticas e complementares de absorvância integrada em função da temperatura. Na curva de pirólise (A), a temperatura de atomização se mantém fixa a uma temperatura previamente determinada e os valores da medida de absorvância integrada são plotados em função da temperatura de pirólise variável. Na curva de atomização (B), os valores da medida da absorvância integrada são plotados em função da temperatura de atomização variável, e a temperatura de pirólise se mantém fixa a uma temperatura ótima. Os estudos de otimização da temperatura de vaporização quando se trabalha com moléculas geram curvas similares as curvas de atomização, trata-se da etapa capaz de fornecer energia suficiente para a espécie molecular fazer o movimento eletrônico, vibracional e rotacional.

Na curva de pirólise A, a medida de absorvância integrada com uma temperatura de atomização ótima T_4 é plotada vezes a temperatura de pirólise como uma variável. T_1 é a temperatura máxima a que o analito pode ser termicamente submetido sem perdas em uma dada matriz. T_2 é a temperatura na qual o analito vaporiza quantitativamente. A curva de atomização B mostra a absorvância integrada na dependência da temperatura de atomização. T_3 é a temperatura de aparecimento do sinal, na qual o primeiro sinal de atomização pode ser observado e T_4 é a temperatura ótima de atomização (WELZ, 1999).

Figura 2.2 - Curvas esquemáticas de pirólise e atomização no forno de grafite.



Fonte: Adaptada de WELZ, 1999.

Quando se trabalha com a vaporização em forno de grafite para a determinação de elementos não metálicos, a percentagem da vaporização e formação do analito em moléculas diatômicas está relacionada:

- I. A quantidade do íon metálico que é adicionado para a amostra formar a molécula diatômica;
- II. A adição de um reagente auxiliar (modificador químico) para estabilizar termicamente o analito na fase de pirólise;
- III. Ao programa de aquecimento do forno, principalmente as temperaturas de pirólise e de vaporização;
- IV. A energia de dissociação da molécula.

Para se obter resultados satisfatórios com a técnica de GF AAS é necessário buscar as melhores condições de operação. Slavin et al.(1981) descreveram condições que devem ser aplicadas quando esta técnica é requerida para efetuar a medida analítica, com o objetivo de reduzir ou eliminar os riscos de interferência da análise. As “condições de STPF” (Stabilized Temperature Platform Furnace) são:

- I. Atomização do analito a partir de uma plataforma e não da parede do tubo;
- II. Uso de forno aquecido transversalmente;
- III. Medida de absorvância integrada;
- IV. Uso de tubos de grafite recobertos piroliticamente;
- V. Aquecimento rápido durante a atomização;
- VI. Eletrônica rápida com a finalidade de se obter os sinais transientes “reais”;
- VII. Correção de fundo eficiente;
- VIII. Uso de modificador químico.

2.2.7.1.1 - Modificadores químicos

Os modificadores químicos são definidos de acordo com as recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada): “Para influenciar os processos que ocorrem no atomizador, podem ser adicionados reagentes, chamados modificadores químicos. Estes podem ajudar a reter o analito a temperaturas mais elevadas durante a pirólise, para remover concomitantes indesejados ou melhorar a atomização (URE et al., 1992).

O modificador químico é usado para converter o analito para uma forma menos volátil podendo ser aplicada altas temperaturas de pirólise, e/ou converter os concomitantes para uma forma mais volátil, sendo que as duas ações servem para realizar uma separação mais efetiva durante a medida. Com isso, a formação de compostos estáveis do analito ou dos concomitantes pode ser aumentada ou diminuída. Os modificadores químicos também são utilizados para a determinação de elementos com elevada temperatura de atomização. Nestes casos, a principal função do modificador é aumentar a vida útil do tubo de grafite (WELZ, 1999).

Schlemmer e Welz (1986) fizeram uma lista de critérios para a seleção de um modificador ideal:

- I. Permitir temperaturas de pirólise mais altas. Em muitos casos, grande quantidade de sais como cloreto de sódio ou uma matriz orgânica podem ser removidos;
- II. O modificador deve estabilizar uma grande variedade de elementos, de modo a facilitar o estabelecimento de métodos que permitam a determinação simultânea de vários elementos na amostra;
- III. O reagente deve estar disponível em alta pureza para prevenir altos valores de brancos;
- IV. O modificador, que é adicionado em excesso, não pode conter nenhum elemento que possa vir a ser determinado em nível de traço;
- V. O modificador não pode diminuir o tempo de vida do tubo de grafite e da plataforma;
- VI. O modificador pode apenas dar uma contribuição mínima para o sinal de fundo.

Os modificadores mais utilizados são os do grupo da platina (PGMs), devido à sua alta eficiência e universalidade, e por serem inertes às soluções oxidantes, ácidas e alcalinas. Quando os PGMs são transformados em óxidos, haletos e outros sais, esses compostos são geralmente estáveis sob condições normais. Elementos formadores de carbetos (W, Mo, Ta, Nb) também são empregados como modificadores, usualmente em combinação com PGMs (W+Rh, W+Ir), entre outros (VOLYNSKY, 2000; VOLYNSKY, 2004).

Schlemmer e Welz (1986) propuseram a mistura de nitrato de paládio com nitrato de magnésio (Pd-Mg) conhecido como modificador universal, por poder ser usado para a maioria dos elementos e ser amplamente aplicável para uma grande variedade de matrizes. Porém, uma das maiores limitações é a sua alta força de estabilização, que traz como consequência o uso de

altas temperaturas de atomização, as quais resultam em altos valores de massa característica, devido ao aumento da perda do analito por difusão.

A sequência e os processos que conduzem à estabilização térmica dos analitos pela aplicação de modificadores, foram apresentadas por Ortner et al.(2002) baseados em seus trabalhos experimentais.

1. Nas etapas de aplicação da amostra e secagem:

- i) Durante a secagem, analito e modificador penetram cerca de 10 μm da camada pirolítica da plataforma ou da parede do tubo.
- ii) Partículas contendo modificador e analito, são formadas na superfície do tubo de grafite pirolítico.
- iii) Nitratos são decompostos para os óxidos respectivos. Mas o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ permanece inalterado.
- iv) Modificadores PGMs são parcialmente intercalados como óxidos e formam óxidos mistos com analitos. Os modificadores permanentes de metais refratários que formam carbetos, já no estágio de pré-tratamento, são oxidados na superfície e também formam óxidos mistos.
- v) A presença de modificadores permanentes PGMs, auxiliam de forma eficaz a retenção de muitos analito na forma de hidretos.

2. Pirólise

- i) Os modificadores do grupo da platina e outros óxidos são reduzidos para o estado elementar. O modificador sendo aplicado junto com a amostra, uma grande percentagem de metais é intercalada no grafite pirolítico, quando comparada com o estágio de secagem, e a penetração atinge até 50 μm durante a pirólise.
- ii) O analito geralmente permanece abaixo da superfície do grafite. Partículas metálicas com diâmetros da ordem de μm ou menores, na superfície do grafite, não podem reter o analito, e partículas de metais fundidos também não retêm o analito, devido ao aumento da difusão.

iii) Compostos intermetálicos não podem ser formados devido ao grande excesso de modificador em relação à quantidade de analito. Apenas a formação de soluções sólidas é possível.

3. Atomização/vaporização

i) Ocorre a dissociação das ligações covalentes analito-metal, a difusão do analito (e modificador seguido de uma evaporação parcial, se ele exibe um baixo ponto de fusão, como o Pd), e a transferência para a fase gasosa.

ii) Os metais Ti, Zr, Cr, Mo, V formam carbetos misturados com modificadores de metais refratários de grande estabilidade térmica.

iii) A ação combinada das camadas superiores do grafite pirolítico junto com o modificador parece ser eficiente para a maioria dos modificadores sobre os analitos. Esta é a razão das coberturas densas com modificadores não serem vantajosas. Se elas são formadas, elas não são estáveis em relação ao tempo de vida analítico do tubo.

2.2.8. Espectrometria de Absorção Molecular de Alta Resolução com Fonte Contínua

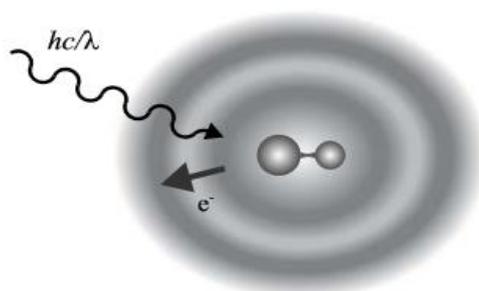
A introdução da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua tornou possível a medida de absorção em qualquer comprimento de onda dentro da faixa utilizada pela AAS (190-900 nm). Logo, a absorção de radiação causada por espécies moleculares também pode ser utilizada para determinações de forma indireta de espécies elementares. Porém, a largura espectral da absorção deve ser compatível às das linhas atômicas, como é o caso da absorção causada por moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina (WELZ, 2005).

Os espectros moleculares consistem em transições entre diferentes estados energéticos das moléculas, cada um deles possuindo sua própria energia específica. Devido à complexidade de um sistema molecular e seus graus de liberdade internos adicionais (vibração e rotação), o número de estados possíveis é muito maior que para um átomo. Consequentemente, os espectros moleculares apresentam muito mais linhas do que os atômicos, e/ou bandas estruturadas sobre uma larga faixa do espectro eletromagnético (WELZ et al., 2005).

Existem, basicamente, três tipos de energia, que podem estar presentes em uma molécula: energia eletrônica (E_{el}), que se baseia na interação de Coulomb entre núcleos e elétrons de acordo com as energias atômicas, energia vibracional (E_{vib}) e rotacional (E_{rot}). As energias vibracional e rotacional são devidas ao movimento interno dos núcleos (WELZ et al., 2005).

Um esquema de moléculas diatômicas é mostrado na Figura 2.3, que demonstra uma transição eletrônica para um orbital de energia mais alta induzida pela absorção de um fóton no comprimento de onda λ . As transições eletrônicas moleculares podem ser caracterizadas em função de certos atributos que incluem principalmente: (i) a ordem energética do estado eletrônico; (ii) o spin total dos elétrons; (iii) o momento molecular dos elétrons e (iv) as propriedades de simetria da função de onda, a qual descreve a distribuição da densidade eletrônica na molécula.

Figura 2.3- Esquema de uma molécula diatômica passando por uma transição eletrônica induzida pela absorção de um fóton com energia hc / λ .



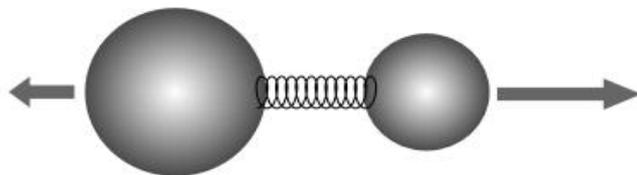
Fonte: WELZ et al., 2005.

Qualquer molécula tem energia interna devido às vibrações dos núcleos em relação à sua configuração de equilíbrio. A quantidade de energia de vibração (E_{vib}) é cerca de duas ordens de grandeza menor do que a energia eletrônica. Assim, transições vibracionais puras são observadas na região do infravermelho (espectroscopia IR clássica). A energia total (E_{tot}) da molécula é dada, aproximadamente, pela soma de ambas as energias. De acordo com a Equação 5:

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{vib} \quad (5)$$

Para as moléculas diatômicas, a única vibração possível é um alongamento do eixo entre núcleos, conforme ilustrado na Figura 2.4.

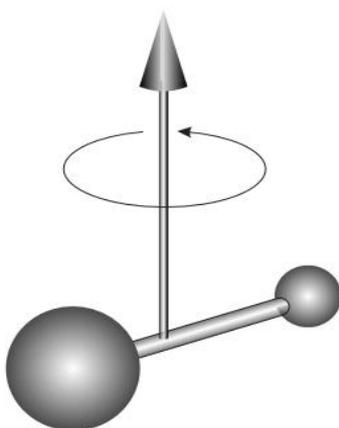
Figura 2.4- Extensão vibracional de uma molécula diatômica.



Fonte: WELZ, et al., 2005.

A energia rotacional é outro tipo de energia interna. Qualquer molécula não linear pode girar em torno de três eixos mutuamente perpendiculares, interceptando o centro de massa molecular, Figura 2.5. As energias de rotação (E_{rot}) são geralmente duas a três ordens de grandeza mais baixas do que as energias vibracionais (E_{vib}), e os seus espectros de rotação são observados na região de infravermelho distante ou de micro-ondas. (WELZ et al., 2005)

Figura 2.5- Movimento rotacional de uma molécula diatômica.



Fonte: WELZ et al., 2005.

A Equação 6, que descreve a energia total da molécula, pode agora ser expandida para:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (6)$$

com valores de energia na seguinte ordem : $E_{\text{el}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}$.

As moléculas diatômicas, estudadas com mais frequência, em fase de vapor em espectrometria de absorção atômica com chama e/ou forno de grafite são: CN, CO, CS, H₂, O₂, N₂, NH, OH, NO, PO, SH, SO, SiO, GaF, AlCl, InCl, AlF, SrCl, CaCl, SrBr, SnS, CaBr, CaF, haletos metálicos e outras. A formação dessas moléculas pode ser originária da própria matriz da amostra, dos reagentes empregados, do tipo de atomizador e dos gases combustíveis (no caso da chama) (WELZ, 2005; HEITMANN et al., 2006; HUANG et al., 2006; FLORES, 2010; LIMBURG, EINAX, 2013; MACHADO et al., 2015; PEREIRA et al., 2015; ARCÊNIO, 2016; CADORIM et al., 2016;).

2.3. Métodos de preparo de amostras

O preparo de amostra é um dos maiores desafios para a determinação de não metais, entre eles o cloro, em matrizes complexas. Alguns métodos têm sido desenvolvidos para a solução desse problema.

A análise direta de sólidos (solid sampling analysis) tem sido um recurso utilizado na determinação de não-metais via molecular (PEREIRA et al., 2014; PEREIRA, 2015; OZBEK; AKMAN, 2016; GOIS et al., 2016; MACHYŇÁK et al., 2016) uma vez que uma pequena fração da amostra é introduzida diretamente no forno de grafite, sem que sofram o mínimo ou nenhum tratamento prévio. A análise direta de sólidos, quando comparada aos métodos convencionais por via úmida, apresentam as seguintes vantagens: (KURFÜRST, 1998 apud KRUG; ROCHA 2016 p 139).

- i) rapidez e simplicidade no pré-tratamento da amostra;
- ii) uma pequena quantidade da amostra é requerida, gerando menos resíduo;
- iii) o não uso de reagentes tóxicos ou corrosivos diminui a periculosidade, e minimiza o risco de contaminação da amostra;
- iv) como as amostras não são diluídas, há um aumento no poder de detecção da técnica escolhida para a determinação;
- v) as perdas de analitos, por volatilização ou adsorção nas paredes dos frascos utilizados para o preparo das amostras, também são minimizados.

A análise de sólidos também pode ser feita por meio da introdução da amostra na forma de suspensão (HUANG et al., 2014; ARCÊNIO, 2016; GUARDA et al., 2017). Este pré-tratamento consiste na dispersão da fase sólida numa fase líquida por agitação mecânica e a sedimentação das partículas geralmente ocorre quando o meio está em repouso e quando não são utilizados agentes estabilizantes (KRUG; ROCHA, 2016). A fase líquida é geralmente um ácido que auxilia na extração do analito, e por vezes um surfactante para aumentar a viscosidade da fase líquida diminuindo a sedimentação das partículas sólidas (CAL-PRIETO et.al., 2002 apud ARCÊNIO,2016).

Algumas vantagens associadas à análise direta de suspensão incluem: um menor tempo para o preparo da amostra, menor consumo de ácidos concentrados, baixos riscos de contaminação e menor possibilidade de perdas do analito pela formação de resíduos insolúveis ou espécies voláteis (KRUG; ROCHA, 2016). No entanto é uma metodologia viável para amostras com baixo teor de orgânicos e mais inorgânica, não sendo encontrada na literatura aplicação de suspensão para amostras como petróleo.

Outros tipos de pré-tratamentos para a análise direta são citados na literatura como a dissolução da amostra com auxílio de ácidos ou solventes orgânicos (HUANG et al., 2008; KOWALEWSKA, 2011).

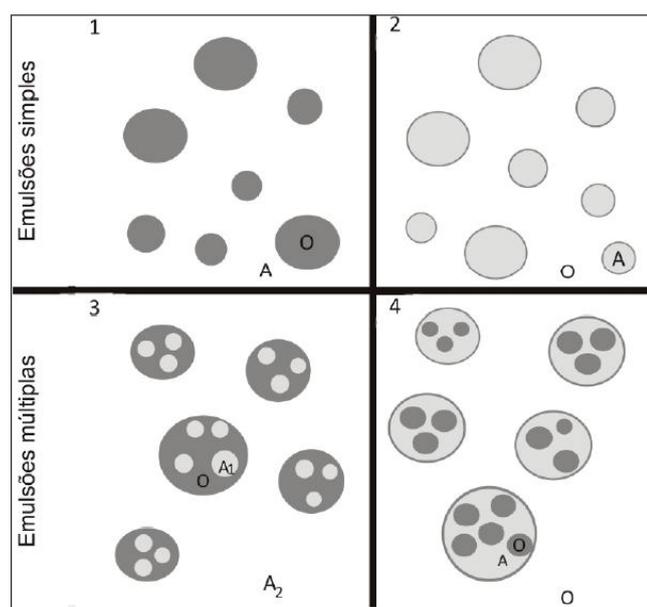
A digestão ácida, método de preparo por via úmida, também tem sido utilizada para o preparo de amostras de matrizes complexas. Ela tem como objetivo eliminar a matéria orgânica da amostra, contribuindo para a determinação dos analitos presentes na solução. Para isso é necessário o uso de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácidos minerais, como ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido fluorídrico (HF) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Na digestão ácida com o auxílio de micro-ondas explora-se o efeito da absorção. Nessa situação, a energia eletromagnética das micro-ondas é absorvida e convertida em energia térmica (calor), com o consequente aquecimento do meio reacional (FECHETIA et al., 2012; GUNDUZ; AKMAN, 2014; KRUG, 2016).

Uma alternativa no preparo de amostras de petróleo é o uso de emulsões. O preparo de amostras na forma de emulsão é um procedimento atrativo por ser extremamente simples e rápido. Assim, como na diluição direta em solvente orgânico, a emulsificação exige um mínimo de manipulação da amostra, com praticamente o mesmo fator de diluição e com a vantagem da diminuição em até 90 % da carga orgânica da amostra. Nesse tipo de preparo, a matéria orgânica não é destruída e nem utiliza-se grandes quantidades de reagentes (AUCÉLIO et al., 2007). Belman (1986) definiu emulsões como agregados usualmente contendo água, um

hidrocarboneto como solvente, e um surfactante e/ou co-surfactante (tipicamente um álcool com um grupo alquil de C3 a C8). Uma emulsão é um sistema heterogêneo, consistindo de pelo menos um líquido imiscível disperso em outro sob a forma de pequenas gotículas, geralmente com um diâmetro $<0,1$ mm.

As emulsões podem ser classificadas como emulsões simples como: óleo em água (O/A), onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua; e água em óleo (A/O), onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua e também emulsões múltiplas: são sistemas designados emulsões de emulsões. Nestes sistemas, as gotículas da fase dispersa também contêm gotículas menores dispersas dentro delas (Figura 2.6).

Figura 2.6 -Representação esquemática das estruturas das emulsões simples e múltiplas mais comuns. 1: emulsão simples O/A; 2: emulsão simples A/O; 3: emulsão múltipla A/O/A; 4: emulsão múltipla O/A/O. A: fase aquosa; O: fase óleo; A1: fase aquosa interna; A2: fase aquosa externa.



Fonte: Adaptado de BOUYER et al., 2012.

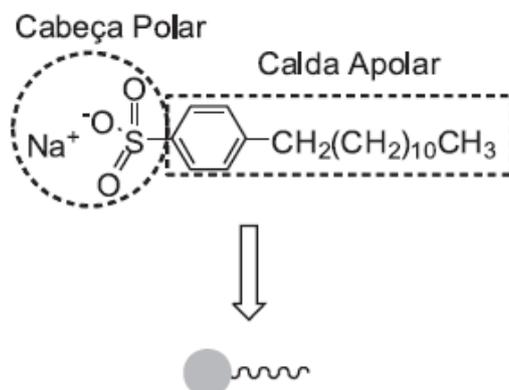
Tais sistemas possuem uma estabilidade mínima, que pode ser aumentada pela adição de materiais anfífilos, polímeros ou sólidos finamente divididos (MYERS, 2006). Provavelmente, a propriedade física mais importante de uma emulsão é a estabilidade. As emulsões são termodinamicamente instáveis, pois sua formação exige um aumento na área de interface entre duas fases imiscíveis. A energia para a formação desta emulsão geralmente é dada na forma de agitação, e devido à instabilidade intrínseca, pode-se falar de estabilidade de

emulsões quando se refere ao tempo de existência destas em forma de emulsão, ou seja, enquanto não se transformam novamente em fases contínuas distintas. Principais parâmetros que atuam na estabilidade de uma emulsão (SHAW, 1992):

- i) Filme interfacial: Um filme interfacial forte pode impedir a coalescência das gotas;
- ii) Viscosidade da fase contínua: Quanto maior a viscosidade da fase contínua, mais estável a emulsão;
- iii) Tamanho da gota dispersa: Quanto menor o tamanho da gota mais estável será a emulsão;
- iv) Temperatura: Apresenta uma grande influência na estabilidade da emulsão, pois com o aumento da temperatura: aumenta a difusão da gotícula na fase contínua, reduz a viscosidade da fase contínua, alteram as forças de tensão interfacial/superficial e esses fatores reduzem a estabilidade da emulsão;
- v) Idade da emulsão: Aumento da idade da emulsão aumenta a estabilidade, filme ao redor da gotícula aumenta a densidade, a espessura e a resistência estabilizando a emulsão;
- vi) Diferença de densidade: A força gravitacional atuando na gota dispersa é proporcional à diferença de densidade entre a gota e a fase contínua; quanto maior a diferença de densidade maior são as chances de desestabilizar a emulsão formada.

Os agentes emulsificantes são substâncias adicionadas a uma emulsão para assegurar certa estabilidade. Três tipos de agentes emulsificantes são utilizados: (1) sólidos finamente divididos; (2) compostos que ocorrem naturalmente e (3) surfactantes ativos. Os surfactantes são os mais comumente utilizados, eles podem ser iônicos ou não iônicos e estabilizam as gotículas dispersas adsorvendo-se fortemente na interface óleo-água, reduzindo a tensão interfacial, diminuindo a energia na superfície entre as duas fases e prevenindo a coalescência. Isso se deve ao fato de serem moléculas anfifílicas (Figura 2.7), ou seja, a mesma molécula possui uma porção polar, solúvel em água, também chamada de porção hidrofílica e uma porção apolar, insolúvel em água, também chamada de lipofílica ou hidrofóbica. (SHAW, 1992):

Figura 2.7 -Característica anfifílica do surfactante



Fonte: Adaptado de RINALDI et al., 2007.

Nas emulsões, as gotículas de óleo contendo os analitos de interesse estão homogeneamente dispersas na fase aquosa se comportando muito similarmente às soluções aquosas. Este fato, associado à acidificação do meio emulsificado, viabiliza os procedimentos de calibração que utilizam curvas de calibração feitas com padrões analíticos inorgânicos. Muitos trabalhos têm sido descritos fazendo o uso de emulsões como método de preparo de amostras de petróleo e derivados para determinação de metais e não-metals (CASSELLA et al., 2011; LUZ et al., 2013; LUZ et al., 2014; PEREIRA et al., 2014; PAULA et al., 2016; ROBAINA et al., 2016; SILVA et al., 2016; TREVELIN et al., 2016). Emulsões de amostras de petróleo podem facilmente permitir a introdução destas amostras no forno de grafite, por exemplo, de forma automatizada, podendo então ser o preparo de amostras ideal para o uso da espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite (HR-CS GF MAS) técnica escolhida neste trabalho para determinação de cloro em amostras de petróleo.

Capítulo 3

Estado da Arte

3. Estado da arte

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica de trabalhos que desenvolveram metodologias para a determinação de moléculas pela técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua usando o forno de grafite como atomizador.

Heitmann et al. (2006) investigaram a determinação de flúor, cloro, enxofre e fósforo em materiais de referência certificados usando a espectrometria de absorção molecular com fonte contínua e forno de grafite como atomizador. As moléculas monitoradas foram: GaF, AlCl, CS, PO nos comprimentos de ondas de 211,248nm, 261,42nm, 258,056nm e 246,40nm, respectivamente. Utilizaram um excesso dos metais, gálio e alumínio, para converter flúor e cloro nas suas formas moleculares. No caso específico do cloro, a molécula de AlCl apresentou algumas vantagens quando comparada a molécula de InCl usada para determinação na chama ar-acetileno (HUANG et al., 2006). A molécula de AlCl apresentou uma maior força de ligação de 511 kJ mol^{-1} (439 kJ mol^{-1} para InCl), mostrou cabeças de bandas significativamente mais estreitas e as cabeças de banda claramente isoladas umas das outras. O modificador químico usado foi o Sr, obtendo-se uma sensibilidade satisfatória e reduzindo a volatilização do cloro durante a etapa de pirólise, na qual a temperatura otimizada foi de 500°C e para vaporização 2200°C . Para uma concentração constante de Al de 1 g L^{-1} o que resultou numa massa característica¹ de 300 pg e um LOD de 70 pg.

Flores (2010) usando a HR-CS GF com amostragem sólida, desenvolveu métodos para determinação de flúor em carvão e alumina e cloro em coque de petróleo. As medições da absorvância integrada foram feitas nos comprimento de onda de 227,5 nm para AlF e 261,4 nm para AlCl e foi necessária a adição em excesso de Al para a formação das moléculas diatômicas. As temperaturas de pirólise e vaporização otimizadas no estudos foram as seguintes: F: 800°C e Cl: 700°C , e F: 2300°C e Cl: 2100°C , respectivamente. Como fonte de radiação foram usadas lâmpadas de catodo ôco de Pt para flúor e Pb para cloro, e para evitar perdas dos analitos durante a etapa de pirólise, foi feita adição de modificadores químicos, sendo $10 \mu\text{g}$ de Ba^{2+} para F e $20 \mu\text{g}$ de Sr^{2+} para Cl. Os limites de detecção obtidos foram de 100 pg para F e 200 pg para Cl.

Fechetia et al. (2012) determinaram cloro em amostras de alimentos através da molécula de AlCl a 261,418 nm, usando a espectrometria de absorção contínua de alta resolução em forno

¹O termo “massa característica” é usado como uma medida da sensibilidade do forno e do analito. A massa característica de um analito é definida como a massa do analito necessária para produzir um sinal, absorvância versus tempo, com área integrada de 0,0044 s (BEATY; KERBER, 1993).

de tubo de grafite aquecido transversalmente com uma plataforma integrada e as temperaturas de pirólise e vaporização foram 500 °C e 2200 °C, respectivamente. As amostras foram preparadas através de dois métodos de digestão, para fins de comparação. No primeiro método de digestão, foi utilizado HNO₃ apenas à temperatura ambiente e no segundo método utilizou-se Ag, HNO₃ e H₂O₂, onde o cloro é precipitado como um sal de baixa solubilidade (AgCl), o qual é então dissolvido com solução de amoníaco. Após o processo de digestão, uma alíquota de 10 µL da amostra foi introduzida diretamente no forno junto à 10 µL de uma solução contendo o modificador Al-Ag-Sr, (1 g L⁻¹ cada). O segundo método apresentou melhores resultados, se mostrando um método mais preciso porque a formação de cloreto de prata impediu as perdas do analito por volatilização, obtendo um limite de detecção (LOD, 3σ / s) de 9 µg g⁻¹ para Cl.

Um novo método foi desenvolvido por Pereira et al. (2014) para a determinação de cloro em materiais de referência biológicos usando HR-CS GF MAS e análise direta de amostra sólida. A molécula monitorada foi a SrCl e foi medida utilizando o comprimento de onda a 635,862 nm. Para aumentar a sensibilidade da molécula, o modificador químico Zr foi utilizado, e o estudo foi realizado nas temperaturas de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C, respectivamente. A exatidão e a precisão do método foram avaliadas utilizando-se materiais de referência certificados de origem animal e vegetal, mostrando boa concordância com os valores informados e certificados. O limite de detecção e a massa característica foram de 1,0 e 2,2 ng, respectivamente. Os resultados encontrados utilizando HR-CS GF MAS foram concordantes (nível de confiança de 95%) em comparação com os obtidos por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente por vaporização eletrotérmica.

Pereira et al. (2015) descrevem a determinação de cloro em carvão através da absorção molecular da molécula de monocloreto de estrôncio (SrCl) a 635,862nm utilizando HR-CS GF MAS com análise direta de amostras sólidas. As temperaturas de pirólise e vaporização foram otimizadas e as medidas realizadas com uma plataforma revestida com zircônio como modificador químico permanente para aumentar a sensibilidade da molécula SrCl gasosa gerada no forno de grafite. As temperaturas ótimas de pirólise e vaporização foram 700 °C e 2100 °C, respectivamente. O limite de detecção e a massa característica do método foram 0,85 e 0,24 ng, respectivamente. Quatro materiais de referências e um não certificado de carvão foram utilizados para verificar a precisão do método, e os resultados estavam em boa concordância com os valores certificados ou de referência. Os LODs foram de 2,4 e 1,2 ng, respectivamente.

Concentrações traços de cloro total foram determinadas por Machyňák et al. (2016) em amostras de água e drogas por meio da absorção molecular de monocloreto de índio (InCl) a

267,217 nm usando espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite. O modificador químico usado foi Pd/Mg, sendo otimizado e chegando a uma mistura de 50 ng de Pd e 10 ng de Mg. As temperaturas de pirólise e vaporização foram de 600 °C e 1400 °C, respectivamente. O limite de detecção e a massa característica foram de 0,10 ng e 0,21 ng, respectivamente. Foram testadas interferências não espectrais e espectrais para vários metais e não-metais em concentrações até 50 mg L⁻¹ e para os ácidos H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄. A absorção do InCl foi investigada e verificou-se que concentrações crescentes destes ácidos provocam uma queda de sinal. No forno de grafite a interferência pode ser causada pela formação de HCl volátil em soluções ácidas e sua perda durante os processos de secagem e pirólise. Conseqüentemente, as amostras ácidas têm de ser neutralizadas antes da análise. Não foram observadas interferências espectrais. Interferências não espectrais significativas foram observadas com F, Br e I em concentrações superiores a 1 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹, respectivamente, o que provavelmente é causado pela formação de moléculas de halogênio índio competitivas. A curva de calibração foi linear na faixa entre 0,3 e 10 ng com um coeficiente de correlação de R = 0,993.

Arcênio (2016) desenvolveu dois métodos analíticos para a determinação de Cl e Br em por HR-CS MAS em forno de grafite. A determinação do cloro foi através do cloreto de cálcio (CaCl) no comprimento de onda 593,3887 nm e o bromo pela molécula brometo de estrôncio (SrBr) na região 666,2985 nm. O tratamento das amostras foi proposto por meio de uma suspensão com a adição de ácido, surfactante e água. Como geradores das moléculas, foram empregados sais de Ca e Sr, respectivamente. O W (520 µg) foi usado como modificador permanente e o Pd (10 µg) como modificador químico para a determinação dos dois elementos (Cl e Br). Para pirólise, foi utilizada a temperatura de 1000 °C e para a formação das espécies moleculares CaCl e SrBr, as temperaturas de vaporização foram 2300 e 2400 °C, respectivamente. Para análise de Br foram utilizados dois materiais de referência certificados, referentes a cinzas volantes (BCR176R) e material particulado urbano (NIST1648a), obtendo-se LOD de 0,2 e 0,09 mg L⁻¹ de Br, respectivamente. A verificação da exatidão do método para a determinação do Cl foi realizada utilizando dois materiais de referência certificados, referentes a material particulado urbano (NIST1648a), partículas de escape veicular (NIES 8), material de esgoto doméstico (BCR 144R) e duas amostras reais de resíduos ambientais, obtendo-se LOD de 30 mg kg⁻¹ de Cl (para amostra de resíduo ambiental) e LOD de 60 mg kg⁻¹ de Cl para os materiais de referência certificados.

Ozbek e Akman (2016) determinaram cloro em leite por meio da absorção molecular de monocloreto de estrôncio (SrCl) a 635,862 nm. As temperaturas de pirólise de 600 °C e

vaporização de 2300 °C. O forno de grafite foi revestido com Zr e 25 µg de Sr foram usados como reagente formador da molécula. A linearidade foi mantida de 0 µg mL⁻¹ até 500 µg mL⁻¹ de Cl. O método foi testado através da análise de um material de referência certificado. O limite de detecção do método foi de 1,76 µg mL⁻¹. As concentrações de cloro em várias amostras de leite de vaca comercial foram encontradas na faixa de 588-1472 mg L⁻¹.

Enders et al. (2016) utilizaram as moléculas de AlCl, InCl e SrCl para determinação direta de Cl em óleo cru utilizando a HR-CS GF MAS. Para aumentar a sensibilidade para as moléculas de AlCl e InCl, foi utilizada uma solução contendo os íons Sr²⁺. Para SrCl, além da solução contendo Sr²⁺, a plataforma de grafite foi recoberta como modificador permanente Zr, e a amostra foi inserida diretamente na plataforma. O material de referência certificado (NIST 1634c, óleo combustível) foi utilizado para avaliar a precisão. Também foram utilizadas as técnicas de combustão induzida por micro-ondas (MIC), extração assistida por micro-ondas (MAE), ASTM D6470-99 e análise de ativação de nêutrons (NAA) para comparação dos resultados obtidos com o HR-CS GF MAS, e não foram observadas diferenças significativas na comparação dos resultados obtidos pelo HR-CS GF MAS com o valor de referência certificado e com os outros métodos de determinação de Cl (nível de confiança de 95%). A molécula de AlCl proporcionou a massa característica mais baixa (0,28 ng). Obtiveram limites de detecção (LOD) de 1,4 e 0,5 mg kg⁻¹ de Cl para as moléculas de AlCl e SrCl, respectivamente.

Guarda et al. (2017) determinaram cloro em materiais de referências certificados de várias naturezas (carvão, óxido de ferro, polietileno, cabelo humano, agulhas de pinheiro, farinha de arroz e leite), via molécula CaCl nos comprimentos de onda de 621,146 nm e 377,501 nm. As temperaturas de pirólise e vaporização otimizadas pelos autores foram, de 700 °C e 2200 °C, respectivamente. Para a formação da molécula, 400 µg de Ca foram utilizados e 20 µg de Pd(NO₃)₂ como modificador químico. O limite de detecção foi de 0,75 µg g⁻¹.

Como mostrado anteriormente, vários trabalhos foram desenvolvidos para a determinação de cloro utilizando moléculas. Porém a molécula de MgCl que pretende-se utilizar, ainda não foi utilizada para determinação de cloro em petróleo por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua usando forno de grafite, o que faz dessa metodologia inovadora do ponto de vista analítico.

Capítulo 4
Metodología

4. Metodologia

4.1. Instrumentação

O desenvolvimento do método e as determinações de Cl, por meio da molécula de MgCl, foram realizados em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua equipado com os modos de atomização em forno de grafite e em chama, modelo ContrAA 700 da AnalytikJena (Jena, Germany). Todos os experimentos foram realizados utilizando tubos de grafite de aquecimento transversal com plataforma integrada (AnalytikJena). As soluções e amostras foram diretamente introduzidas no tubo de grafite com auxílio de um amostrador automático, modelo MPE 60 (AnalytikJena). O gás utilizado neste trabalho foi o argônio, com pureza de 99,998% (White Martins, São Paulo, Brasil).

4.2. Reagentes

Todas as soluções aquosas deste trabalho foram preparadas com água de alta pureza, com resistividade de 18,2 MΩ cm, obtida pelo sistema Elga Purelab Ultra (Elga Labwater, Reino Unido). Os reagentes utilizados para o preparo das soluções foram os seguintes: HNO₃ 65% (m/v) (Labsynth, São Paulo), Triton X (Fisher Scientific, EUA), n-Propanol (Labsynth, São Paulo, Brasil), Xileno (Labimpex, São Paulo, Brasil), magnésio metálico (SPEX Industries, EUA), Pd(NO₃)₂ 10 g L⁻¹ (Merck, Alemanha), tungstênio (AccuStandard, EUA, MgCl₂.6H₂O (Labsynth, São Paulo).

4.3. Preparo das soluções

Uma solução de HNO₃ 5% foi preparada em um balão volumétrico de 100 mL, no qual adicionou-se 5 mL de HNO₃ 65% (m/v) que foi destilado usando o destilador ácido TE-126 (Tecnal, São Paulo, Brasil). A solução foi avolumada com água ultrapura e homogeneizada.

Uma solução contendo n-Propanol/ Triton X-100 (numa razão igual a 5) foi obtida pesando, em um tubo Falcon de 50 mL, 10 g de Triton X-100 e em seguida avolumado com n-Propanol até o volume de 50 mL. Por fim, a solução foi agitada e levada ao banho ultrassônico por 5 minutos. Foi utilizado Xileno como um dos componentes da emulsão,

A solução estoque de nitrato de magnésio de concentração 10 g L^{-1} de Mg foi obtida a partir do magnésio metálico pesando-se uma massa de 0,053g e adicionando 1 mL de HNO_3 concentrado até dissolução do metal. Em seguida, adicionou-se 4 mL de água ultrapura e homogeneizou-se. Uma solução de Pd $1,0 \text{ g L}^{-1}$ foi preparada a partir da solução padrão de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10 g L^{-1} . Em um balão volumétrico de 10 mL, foi adicionada uma alíquota de 1 mL da solução padrão e avolumado para 10 mL com água ultrapura. Para o modificador químico permanente utilizou-se uma solução padrão de 1000 mg L^{-1} de tungstênio

Para o preparo da curva de calibração, uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} de Cl foi preparada pesando, em um béquer, 0,1433 g do sal de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Foi adicionada água ultrapura até a dissolução do sal e em seguida a solução foi transferida para uma balão volumétrico de 50 mL, avolumado com água ultrapura e homogeneizado. Na sequência, foram feitas soluções intermediárias para a obtenção das seguintes concentrações (referentes a cada ponto da curva): 5 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} .

E para a determinação de cloro foram utilizadas 8 amostras de petróleo da Bacia Potiguar e os materiais de referência certificados utilizados para verificação da exatidão do método foram o NIST 1848 (Óleo lubrificante aditivado) e o NIST 1634c (Óleo combustível).

4.4. Programa de recobrimento do tubo de grafite

Para o recobrimento permanente do tubo de grafite, foi usado o tungstênio (W), com o objetivo de formar uma camada protetora a fim de garantir maior tempo de vida útil ao tubo. O modificador foi depositado na superfície interna através de dez injeções, via *software*, de $50 \mu\text{L}$ contendo a solução 1000 mg L^{-1} , cada injeção. O programa de temperaturas adotado para recobrimento está apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Programa de temperatura para recobrimento do tubo de grafite usando W.

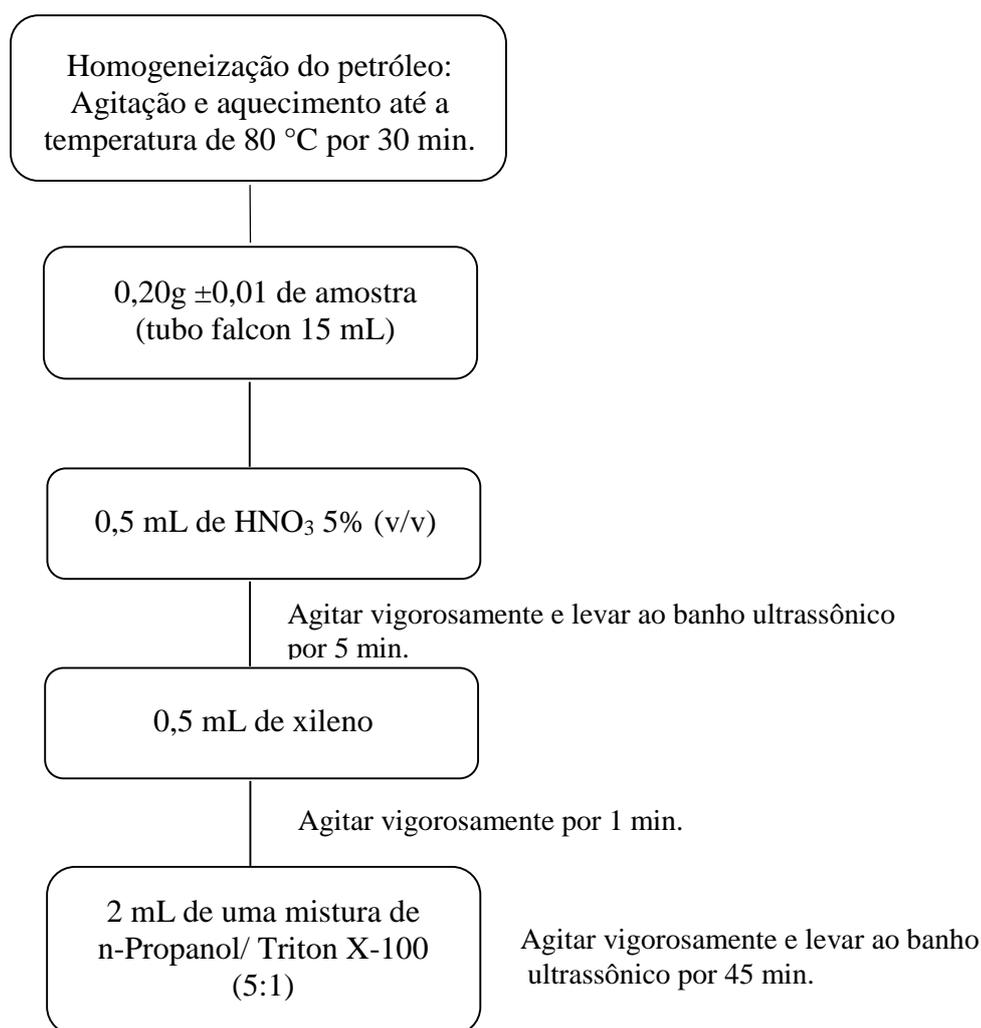
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)
Secagem	90	5	40
Secagem	110	1	40
Secagem	130	1	40
Pirólise	1200	300	26
Vaporização	2100	500	8
Limpeza	2150	0	5

Fonte: Autor, 2017.

4.5.Preparo da amostra de petróleo por emulsão

O método utilizado para o preparo da amostra de petróleo foi a emulsão, cuja composição foi otimizada utilizando a ferramenta de planejamento experimental Centróid-Simplex, usando o *software* Statística 5.0. As etapas de preparo das amostras estão apresentadas no fluxograma da Figura 4.1.

Figura 4.1. Fluxograma das etapas do preparo das amostras de petróleo por emulsão



Fonte: Autor, 2017.

4.6. Determinação de cloro via molécula de MgCl

Inicialmente foi construída uma curva de calibração com padrões aquosos de cloro nas concentrações de 5-20 mg L⁻¹, adicionando diretamente no tubo de grafite 10 µL da solução de Mg 10 g L⁻¹ (usado como precursor da molécula), 5 µL da solução de Pd 1,0 g L⁻¹ (usada como modificador químico) e 10 µL da solução estoque de Cl. Esse procedimento foi repetido para cada ponto da curva.

Para a determinação de cloro via molécula de MgCl nas amostras de petróleo, foi introduzido no tubo de grafite, com o auxílio do auto-amostrador, 10 µL da solução de Mg (usado como precursor da molécula), 5 µL da solução de Pd (usada como modificador químico) e 10 µL da emulsão de petróleo. Tanto a curva de calibração como as amostras de petróleo emulsionadas foram submetidas ao programa de temperatura otimizado mostrado na Tabela 4.2. As medidas obtidas experimentalmente foram tratadas e os resultados expressos em mg kg⁻¹.

Tabela 4.2 - Programa de temperatura para determinação de Cl por HR-CS GF MAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)
Secagem	90	6	35
Secagem	120	3	30
Pirólise	800	300	10
Vaporização	2300	1500	8
Limpeza	2650	500	4

Fonte: Autor, 2017.

Capítulo 5

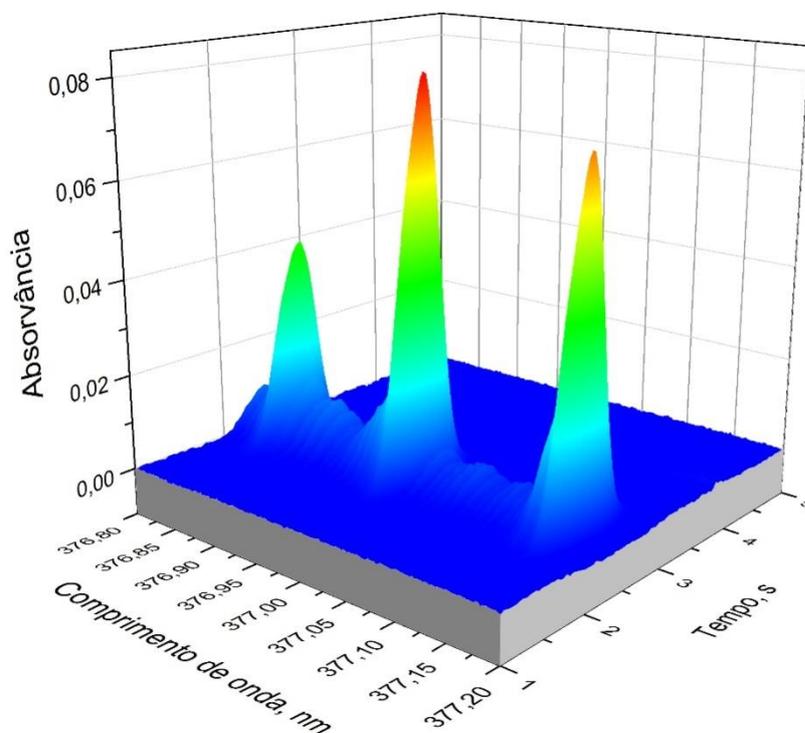
Resultados e Discussão

5. Resultados e discussão

5.1.A escolha da molécula de MgCl

O cloro não possui linhas ressonantes principais na faixa de trabalho convencional dos espectrômetros, mesmo nos equipamentos mais modernos como é o caso do HR-CS AAS. Para isso é necessário uma adaptação no método. A escolha da molécula e do comprimento de onda foi baseada na literatura (PEARSE et al.,1976). O comprimento de onda selecionado foi 377,010 nm, região visível que corresponde às bandas de transições do sistema $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$, que é o sistema de transição que envolve a molécula absorvendo no estado fundamental. Esse é um espectro caracterizado por bandas fortes e apresentando duas *bandhead* (bandas mais intensas) (PEARSE et al.,1976). O espectro 3D no comprimento de onda 377,010 nm por HR-CS GF MAS da molécula de MgCl, encontra-se na Figura 5.1.Ele foi obtido com uma amostra de petróleo emulsionada (preparada conforme item 4.4).

Figura 5.1 -Espectro 3D obtido por HR-CS GF MAS para a molécula MgCl.



Fonte: Autor, 2017.

5.2.Planejamento experimental

Um planejamento experimental Centróide-Simplex foi realizado a fim de otimizar a composição da emulsão de petróleo. Este tipo de planejamento é utilizado principalmente para misturas de três componentes. Num planejamento Centróide-Simplex com z componentes, o número de pontos distintos é 2^z-1 . Para um planejamento com $z=3$ tem-se 7 experimentos com 3 misturas de componentes puros, 3 misturas binárias, 1 mistura ternária (BRUNS et al., 2006).

Baseada na metodologia descrita por Souza et al (2005), foram avaliadas as quantidades, em volume, de 3 reagentes que compunham a emulsão: xileno, HNO_3 5% (v/v) e uma solução de n-Propanol e Triton X-100 numa razão 5:1, num total de 10 experimentos. A Tabela 5.1 apresenta os volumes dos reagentes, os valores das absorvâncias, o desvio padrão e o desvio padrão relativo em cada experimento.

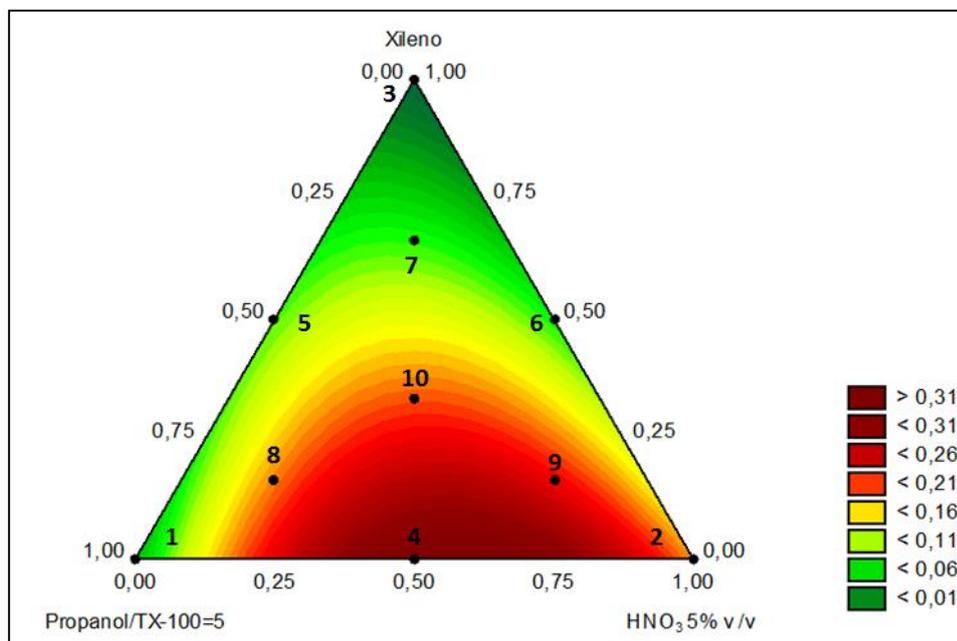
Tabela 5.1 -Planejamento Centróide-Simplex envolvendo os volumes dos componentes da emulsão.

EXP.	Volume n-Propanol/Triton X 1005:1	Volume de HNO_3 5%	Volume de Xileno	Absor.	Desvio	RSD
1	3,0 mL	0,0 mL	0,0 mL	0,048	0,0007	1
2	0,0 mL	3,0 mL	0,0 mL	0,183	0,0494	27
3	0,0 mL	0,0 mL	3,0 mL	0,001	0,0005	50
4	1,5 mL	1,5 mL	0,0 mL	0,245	0,0120	5
5	1,5 mL	0,0 mL	1,5 mL	0,030	0,0013	4
6	0,0 mL	1,5 mL	1,5 mL	0,002	0,0009	38
7	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	0,370	0,0096	3
8	2,0 mL	0,5 mL	0,5 mL	0,183	0,0001	0,05
9	0,5 mL	2,0 mL	0,5 mL	0,266	0,0080	3
10	0,5 mL	0,5 mL	2,0 mL	0,024	0,0001	0,05

Fonte: Autor, 2017.

Na Figura 5.2 encontra-se o gráfico de contorno obtido para o planejamento experimental. Apesar de não apresentar o maior valor de absorvância, e estar um pouco mais distante da região tida como ótima, o experimento 8 foi a condição considerada ótima. O fator relevante para a escolha deste ponto foi a estabilidade da emulsão, mantendo-se em 1 fase por algumas horas, o tempo necessário para fazer a análise. Apesar de se encontrarem na região de ótimo, os experimentos 2 e 4 não apresentaram estabilidade na emulsão.

Figura 5.2 -Gráfico de contorno da resposta absorvância obtida através do planejamento experimental Centróide-Simplex para a combinação ternária: xileno, n-Propanol/Triton X-100 (5:1) e HNO₃ 5%

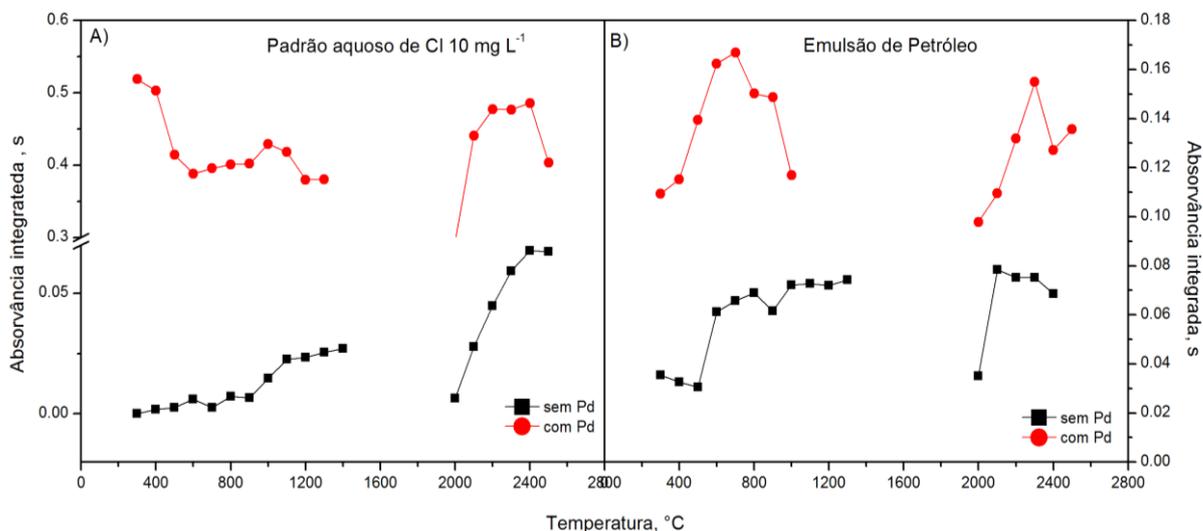


Fonte: Autor, 2017.

5.3.Otimização do programa de temperatura

Temperatura de pirólise é a temperatura na qual é destruída, parcialmente ou totalmente, a matriz da amostra. Temperatura de atomização ou vaporização é a temperatura na qual ocorre a formação do vapor do analito de interesse. Essas temperaturas são parâmetros importantes para o desenvolvimento de um método utilizando a espectrometria de absorção molecular. Esse estudo foi realizado com intuito de avaliar a estabilidade térmica da molécula MgCl partindo do sal MgCl₂.6H₂O como padrão de cloreto, com e sem a presença do modificador químico. A solução de Mg foi adicionada simultaneamente no forno de grafite para promover a completa geração da molécula de MgCl. A Figura 5.3 apresenta as curvas de pirólise e vaporização em função da absorvância para uma solução padrão de 10 mg L⁻¹ de cloro partindo do sal MgCl₂.6H₂O e uma amostra de petróleo emulsionada.

Figura 5.3 - Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula MgCl para uma solução padrão de 10 mg L⁻¹ de cloro (A) e uma amostra de petróleo emulsionada (B), com e sem o uso do modificador químico Pd e o tubo recoberto com W.



Fonte: Autor, 2017.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.3, pode-se observar que a molécula de MgCl possui uma boa estabilidade térmica, principalmente para a solução padrão. Os perfis crescentes das curvas de pirólise possivelmente estão associados ao mecanismo de formação da espécie molecular, sendo necessário mais temperatura para garantir a formação da molécula. O perfil crescente foi observado tanto para o padrão aquoso quanto para o petróleo sob a forma de emulsão quando nenhum modificador químico é utilizado. Porém, com o uso de 5 µg de Pd como modificador químico houve um aumento na sensibilidade, tanto para o padrão como para a emulsão de petróleo, e o perfil da curva de pirólise muda significativamente, mostrando que o uso de modificador interfere no mecanismo de formação da molécula MgCl de forma positiva, uma vez que uma maior sensibilidade na intensidade de sinal é observada ao mesmo tempo que a molécula se mantém estável até 800 °C.

As curvas de vaporização com e sem modificador também apresentaram o perfil crescente justificado pelo mecanismo de vaporização da espécie molecular que requer bastante energia para fazer o movimento eletrônico, vibracional e rotacional característico. Com isso, as temperaturas selecionadas como condição de compromisso para o desenvolvimento do método para a determinação de Cl via molécula de MgCl foi de 800 °C de pirólise e 2300 °C de vaporização.

5.4. Concentração de agente formador de magnésio

O efeito da concentração do agente de formação de Mg sobre a formação de molécula de MgCl foi investigado para uma solução de 10 mg de L⁻¹ de Cl e uma emulsão de amostra de petróleo. As soluções contendo magnésio em meio de ácido nítrico foram utilizadas em uma faixa de concentração de 0 a 30 g L⁻¹.

Para soluções aquosas, há um aumento das intensidades de sinal com o aumento da concentração de Mg até 10 g L⁻¹ e depois disso observa-se uma ligeira diminuição. Provalmente, o excesso de Mg promove uma liberação mais rápida de molécula de MgCl para a fase de vapor, causando uma pequena diminuição nas intensidades. Observa-se um aumento semelhante para a emulsão de petróleo até uma concentração de 10 g L⁻¹, mas depois disso observa-se um ligeiro aumento. Isso pode ser conseqüência da formação de outras moléculas, com outros componentes da amostra e o excesso de Mg, causando interferências.

No entanto, a molécula de MgCl é preferencialmente formada na fase de vapor devido à sua menor energia de dissociação, quando comparado a outras espécies de moléculas de Cl (DITTRICH, VORBERG, 1982). Como condição de compromisso, a concentração de 10 g L⁻¹ do agente de formação Mg foi adotada para solução aquosa e emulsão de amostra. Nesta condição, a proporção entre o agente formador e o cloro é de pelo menos 500:1 (em massa). Este é o excesso mínimo requerido para garantir a formação da molécula para todo o conteúdo de Cl em solução padrão aquosa e emulsão de amostra.

5.5. Estudo da concentração de paládio como modificador químico

O estudo foi realizado utilizando um solução padrão de cloro de 10 mg L⁻¹, uma amostra emulsionada de petróleo e uma solução de Mg 10 g L⁻¹, com o intuito de avaliar a estabilidade térmica da espécie molecular MgCl em função da massa utilizada do modificador paládio. O uso de Pd como modificador químico favorece um aumento de sensibilidade porque, possivelmente, modifica o mecanismo de vaporização, segurando o vapor de cloro, favorecendo a visualização dos movimentos vibracionais e rotacionais característicos da absorção molecular.

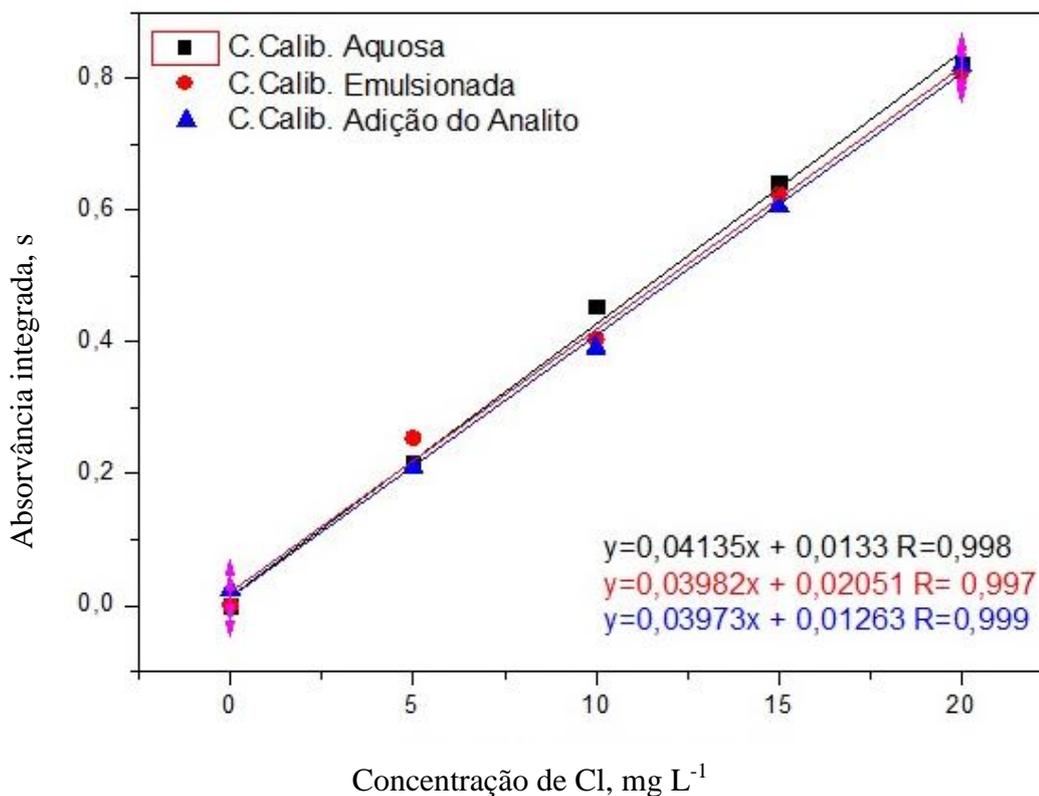
O estudo mostrou que para a solução de cloro 10 mg L⁻¹, com o aumento da massa de Pd, há um aumento na intensidade do sinal. Já para a amostra emulsionada de petróleo ocorre o contrário. Isso porque a presença da matriz exerce uma influência significativa no comportamento térmico do analito. Diante disto, decidiu-se usar a massa de 5 µg de Pd como

modificador para os estudos posteriores. A diferença de intensidade de sinal observada é reflexo da diferença de concentração de Cl entre a amostra e o padrão aquoso.

5.6. Avaliação da interferência da matriz na determinação de cloro

Estudos foram realizados para verificar a influência da matriz. Três curvas de calibração foram preparadas: uma curva com padrões aquosos para calibração externa, uma curva com adição do analito, com a presença da matriz e uma curva emulsionada, sem a presença da matriz. Na Figura 5.4, estão apresentadas as curvas de calibração.

Figura 5.4 - Curvas de calibração: Aquosa, curva Emulsionada e curva com Adição do Analito para avaliar a influência da matriz na determinação de cloro.



Fonte: Autor, 2017.

Foi aplicado o Teste *t* de Student para observar se há diferença significativa entre as estratégias de calibração, cujos resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados do Teste *t* aplicados às curvas de calibração.

	SLOPE	Comparativo entre as curvas	Tcalc	Ttabelado
Curva Aquosa	0,04135	Emulsionada x Adição do analito	0,10857	
Curva Emulsionada	0,03982	Emulsionada x Aquosa	1,63424	2,77
Curva de adição do analito	0,03973	Adição do analito x Aquosa	2,20511	

Fonte: Autor, 2017.

Todos os valores de *t* calculado foram menores do que o *t* tabelado para 95% de confiança para *n*=5, indicando que não há diferença significativa entre as curvas. Então, para a quantificação, foi adotada a curva de calibração aquosa, garantindo, assim, a simplicidade do método proposto que demanda menos tempo para a confecção aumentando a frequência analítica. Os parâmetros de mérito obtidos para as três curvas estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 -Parâmetros de mérito do método proposto para determinação do Cl via MgCl por HR-CS MAS.

	Calibração Aquosa, 1% HNO_3	Calibração com Emulsão	Calibração Adição do Analito
Faixa Linear, mg L^{-1}	5-20	5-20	5-20
Slope, s L mg^{-1}	0,04135	0,03982	0,03973
R	0,998	0,997	0,999
LOD, mg kg^{-1}	5	5	5
LOQ, mg kg^{-1}	14	14	14

Fonte: Autor, 2017.

5.7. Determinação de cloro via molécula de MgCl em amostras de petróleo

As determinações foram realizadas em dois materiais de referência certificados, uma amostra de óleo lubrificante aditivado (NIST 1848) e uma amostra de óleo combustível (NIST 1634c), e as amostras 8 amostras de petróleo provenientes da Bacia Potiguar. Os resultados

obtidos estão apresentados na Tabela 5.4. Ambas as amostras foram submetidas ao mesmo preparo de emulsão otimizado quimiometricamente.

Testes de adição/recuperação foram realizados adicionando-se 10 mg L⁻¹ de uma solução padrão de Cl. Os valores de recuperação (REC %) de 92 e 117% foram obtidos, valores aceitáveis analiticamente (80 à 120 %). A precisão evidenciada pelos RSDs ficou relativamente prejudicada pela heterogeneidade das amostras de petróleo. Os RSDs foram demasiadamente altos para amostras que apresentaram valor de concentração de Cl abaixo do limite de quantificação do método (< 14 mg kg⁻¹). Elas foram preparadas em triplicatas e algumas amostras mostraram-se bastante heterogêneas, dentro da mesma replicata o RSD manteve-se menor que 5%.

Tabela 5.4 - Concentração de cloro em amostras certificadas e amostras de petróleo com intervalo de confiança aplicado para 95%.

Amostras	[Cl] Valor Certificado	[Cl] Valor Obtido por HR-CS MAS	REC %
NIST 1848	0,0927 ± 0,002 %	0,0979 ± 0,0083 %	101
NIST 1634c	45 mg kg ⁻¹	47 ± 1mg kg ⁻¹	104
Petróleo 1	-	< 14mg kg ⁻¹	117
Petróleo 2	-	< 14 mg kg ⁻¹	98
Petróleo 3	-	26,8 ± 0,7mg kg ⁻¹	95
Petróleo 4	-	50± 3mg kg ⁻¹	92
Petróleo 5	-	< 14 mg kg ⁻¹	93
Petróleo 6	-	25 ± 1mg kg ⁻¹	103
Petróleo 7	-	< 14 mg kg ⁻¹	90
Petróleo 8	-	< 14 mg kg ⁻¹	107

Fonte: Autor, 2017.

As valores obtidos para as amostras de óleo lubrificante aditivado (NIST 1848) e a de óleo combustível (NIST 1634c), apresentaram boa concordância com os valores certificados. As amostras Petróleo 3, Petróleo 4 e Petróleo 6 apresentaram concentração quantificável de Cl.

Como não havia informações prévias acerca das amostras, se eram tratadas ou se eram diretamente representativas do poço, os resultados podem sugerir que os petróleos possivelmente não foram tratados ou não foram efetivamente dessalgados e as amostras abaixo do limite de quantificação poderiam ter sido submetidas ao processo de dessalgação.

Os resultados das amostras de petróleo preparadas por emulsão, cuja a composição otimizada foi de 0,5mL HNO₃ 5% (v/v), 0,5mL de xileno e 2 mL de uma mistura dos solventes n-Propanol/ Triton X-100 na proporção 5:1, mostram que foi possível a determinação do teor de cloro (de forma indireta), através da reação deste analito, presente na amostra, com o magnésio adicionado, formando a molécula de MgCl na fase vapor após submissão ao programa de temperatura. O método desenvolvido atinge os limites de detecção e quantificação que atendem as exigências do setor petroquímico através de um preparo de amostra simples uma técnica instrumental sensível, sendo uma excelente alternativa no monitoramento e controle de qualidade do petróleo.

Capítulo 6
Conclusões

6. Conclusões

O comprimento de onda selecionado para monitorar a molécula de MgCl foi 377,010 nm. A otimização do preparo das emulsões de petróleo, através do planejamento experimental Centróide-Simplex, indicou que 0,5 mL de xileno, 0,5 mL de HNO₃ 5% v/v e 2,0 mL de uma solução (numa razão 5:1) de n-Propanol e Triton X-100 foi considerada ótima, mostrando-se adequada para a determinação de cloro em amostras de petróleo.

As temperaturas selecionadas como condição de compromisso para a molécula foram de 800 °C de pirólise e 2300 °C de vaporização com uso 5 µg de Pd como modificador químico em solução.

Nos estudos com o magnésio como precursor, foi assumido como compromisso entre a condição ideal para o padrão aquoso e as amostras o uso da concentração de 10 g L⁻¹ de Mg para a formação da molécula. Os estudos estequiométricos mostraram que para garantir a máxima formação da molécula MgCl é necessário utilizar uma razão de massa de pelo menos 500 Mg:1 Cl.

A avaliação da influência da matriz sobre a estratégia de calibração, onde três tipos de estratégias foram utilizadas, mostrou que não há diferença significativa entre as curvas. Isto foi comprovado utilizando o Teste *t*, onde valores de *t* calculado foram menores que o *t* tabelado para 95% de confiança para *n*=5. Foi adotada a curva de calibração aquosa, para garantir a simplicidade do método.

O método foi aplicado à dois materiais de referência certificados e à oito amostras de petróleo da Bacia Potiguar. O limite de detecção obtido foi de 3 mg kg⁻¹. Testes de adição/recuperação foram realizados e os valores obtidos ficaram na faixa entre 92 e 117% para amostras de petróleo. As amostras de óleo lubrificante aditivado (NIST 1848) e a de óleo combustível (NIST 1634c), também apresentaram boa concordância com os valores certificados, 101 e 104 % respectivamente.

O método desenvolvido neste trabalho mostrou-se eficiente para a determinação de cloro através da molécula de MgCl pela técnica de espectrometria de absorção molecular alta resolução com fonte contínua e forno de grafite.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3230-99: (reapproved 2004) - Standard test method for salts in crude oil (electrometric method)**, West Conshohocken, PA 2004.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4208-13: Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4929-15a: Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5384-95(2000) e1: Standard Test Methods for Chlorine in Used Petroleum Products (Field Test Kit Method)**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6470-99(2015): Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method)**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6721-01(2015), Standard Test Method for Determination of Chlorine in Coal by Oxidative Hydrolysis Microcoulometry**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D808-00: Standard Test Method for Chlorine in New and Used Petroleum Products (Bomb Method)**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

ANTES, F. G. DULLIUS, E., COSTA, A. B., MOLZ, R. F., PANIZ, J. N. G., FLORES, E. M. M., DRESSLER, V. L. **Development of a vaporization system for direct determination of chlorine in petroleum coke by ICP-MS**. Microchemical Journal, v. 109, p. 117-121, 2013.

ANTES, F. G., DUARTE, F. A., FLORES, E. L. M., PANIZ, J. N. G., FLORES, M. M. E DRESSLER, V. L. **Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro**. Química Nova, v.33, p. 1130-1134, 2010.

ANTES, F.G., SANTOS, M. F. P., GUIMARÃES, R. C. L., PANIZ, J. N. G., FLORES, E M. M., DRESSLER, V. L. **Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination**. Anal. Methods, v.3 p. 288- 293, 2011.

ARCÊNIO, P.P. **Desenvolvimento de métodos para a determinação de cloro e bromo por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite em amostras de interesse ambiental por suspensão**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2016.

AUCÉLIO, R.Q., SOUZA, R. M., CAMPOS, R. C., MIEKELEY, N., SILVEIRA, C. L. P. **The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry**. Spectrochimica Acta Part B, v. 62, p. 952-961, 2007.

BAUMBACH, G., LIMBURG, T., EINAX, J. W. **Quantitative determination of sulfur by high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry**. Microchem. J. v.106, p.295 - 299, 2013.

BEATY, D. e KERBER, J.D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrometry**, Perkin Elmer Corporation, 1993.

BELMAN, H.M. **Oil debris monitoring**. Avionics Magazine Bulletin, v. 1667, 1986.

BERNUCCI, L.B. et al. **Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros**. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2006.

BORGES, D.L.G., CURTIUS, A. J., WELZ, B., HEITMANN, W. **Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua**. Revista Analytica, v.18, p.58-67, 2005.

BOUYER, E., MEKHOLOUFIA, G., ROSILIO, V., GROSSIORDA, J. L., AGNELY, F., **Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?** International Journal of Pharmaceutics, v.436, p.359-378, 2012.

BRADLEY, H.B. **Petroleum Engineering Handbook**, Society of Petroleum Engineers, Richardson, 1992.

BRUNS, R.; SCARMINIO, I.; BARROS NETO, B. **Statistical design – Chemometrics**; Editora Elsevier, Amsterdam, 2006. 422 p.

CADORIM, H. R., PEREIRA, E. R., CARASEK, E., WELZ, B., ANDRADE, J. A. B. **Determination of sulfur in crude oil using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of the SnS molecule in a graphite furnace**. Talanta, v. 146, p. 203-208, 2016.

CAL-PRIETO, M. J., FELIPE-SOTELO, M., CARLOSENA, A., ANDRADE, J. M; LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI, S., PRADA, D. **Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000**. Talanta, v.56, p.1-51, 2002.

CASSELLA, R. J., BRUM, D. M., LIMA, C. F., FONSECA, T. C. O. **Direct determination of Cu and Fe in jet fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry with injection of sample as detergent emulsions**. Fuel, v. 90, p.1215-1220, 2011.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. 452p.

DITTRICH, K.; VORBERG, B.; **Molecular absorption spectrometry with electrothermal volatilization in a graphite tube .7. A study of molecular absorption of alkaline-earth halides and determination of traces of fluoride and chloride based on molecular absorption of MgF and MgCl molecules**, Anal. Chim. Acta, v. 140 p. 237-248, 1982.

DOYLE, A., SAAVEDRA, A., TRISTÃO, M. L. B., MENDES, L. A. N., AUCÉLIO, R. Q. **Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review**. Spectrochimica Acta Part B, v. 86 p. 102-107, 2013.

DULLIUS, E. **Desenvolvimento de um vaporizador eletrotérmico para determinação direta de cloro em coque de petróleo por ICP-MS. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais**. 2011. 130f. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais) -Universidade de Santa Cruz do Sul. 2011.

EITH, C., KOLB, M., RUMI, M., SEUBERT, A., VIEHWEGER, K. H. **Práticas em cromatografia de íons – Uma introdução, Monografia Metrohm**, 2ed. São Paulo, 2006, 142p.

ENDERS, M. S. P., GOMES, A. O., OLIVEIRA, R. F., GUIMARÃES, R. C. L., MESKO, M. F., FLORES, E. M. M., MÜLLER, E. **Determination of Chlorine in Crude Oil by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry Using AlCl, InCl, and SrCl Molecules**. Energy Fuels, v.30(5), p. 3637-3643, 2016.

FAHIM, M. A.; AL-SHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. GOMES, A. C. L. **Introdução ao Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Elsevier - Campus, 2012. 480 p.

FARAH, M.A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**, Rio de Janeiro, LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2013. 280 p.

FECHETIA, M., TOGNON, A. L., VEIGA, M. A. M. S. **Determination of chlorine in food samples via the AlCl molecule using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace**. Spectrochimica Acta Part B, v. 71-72, p. 98-101, 2012.

FLORES, E. L. M. **Determinação direta de halogênios em alumina, carvão e coque de petróleo por GF MAS com amostragem de sólidos**. 2010. 100f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2010.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado**. Piracicaba, São Paulo: CENA, 1998. 143p.

GOIS, J. S., ALMEIDA, T. S., ALVES, J. C., ARAÚJO, R. G. O., BORGES, D. L. G. **Assessment of the Halogen Content of Brazilian Inhalable Particulate Matter (PM10) Using High Resolution Molecular Absorption Spectrometry and Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, with Direct Solid Sample Analysis**. Environ. Sci. Technol. v.50, p.3031-3038, 2016.

GUARDA, A., ARAMENDÍA, M., ANDRÉSA, I., GARCÍA-RUIZA, E., NASCIMENTO, P. C., RESANO, M. **Determination of chlorine via the CaCl molecule by high-resolution**

continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. Talanta, v. 162, p. 354-361, 2017.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S. **Sulfur determination in some nuts and dried fruits sold in Turkey by high resolution graphite furnace molecular absorption.** LWT - Food Science and Technology, v. 59, p. 718-723, 2014.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**, 6ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HEITMANN, U., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., HUANGA, M. D., OKRUSS, M. **Determination of non-metals via molecular absorption using high resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization.** J. Anal. At. Spectrom., v. 21, p. 1314-1320, 2006.

HEITMANN, U., SCHIITZ, M., BECKER-ROB, H., FLOREK, S. **Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array.** Spectrochimica Acta Part B, v.51, p.1095-1105, 1996.

HILL, S. J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications.** Second edition. Blackwell Publishing Ltd. 2007.

HUANG, M. D HEITMANN, U., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., OKRUSS, M. **Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part II: Chlorine.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 61, n. 8, p. 959-964, 2006.

HUANG, M. D., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., HEITMANN, U., OKRUSS, M. **High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr and CaBr for the determination of bromine.** Spectrochimica Acta Part B, v. 63, p. 566-570, 2008.

HUANG, M. D., BECKER-ROSS, OKRUSS, M., GEISLER, S., H., FLOREK, S., RICHTER, S., MECKELBURG, A. **Direct determination of fluorine in niobium oxide using slurry sampling electrothermal high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry.** Spectrochimica Acta Part B, v. 94-95, p. 34-38, 2014.

JARVIS, K.E., GRAY, A.L., HOUK, R.S., **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.** New York- USA: Blackie, 1992.

KATSCHTHALER, C., QUAN, X., KLUZOVÁ, H., GROSS, R., G. KNAPP. **Evaluation of an electrothermal vaporization sample introduction system into a stabilized capacitively coupled He-plasma (SCP) for the determination of chlorine,** Spectrochimica. Acta Part B, v. 50, p. 453-462, 1995.

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

KRENGEL-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. v. 14, p. 699-702, 1999.

KRUG, F.J., ROCHA, F. R. P., **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ- Sociedade Brasileira de Química, 2016. 572 p.

KURFÜRST, U. **Solid Sample Analysis**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 423 p.

LIMBURG, T., EINAX, J. W. **Determination of bromine using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace**. Microchemical Journal, v. 107, p. 31-36, 2013.

LUZ, M. S., NASCIMENTO, A. N., OLIVEIRA, P. V. **Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry**. Talanta, v. 115, p. 409-413, 2013.

LUZ, M. S., OLIVEIRA, P. V. **Niobium carbide as permanent modifier for silicon determination in petrochemical products by emulsion-based sampling GF AAS**. Fuel, v. 116, p. 255-260, 2014.

MACHADO, P. M., MORÉS, S., PEREIRA, E. R., WELZ, B., CARASEK, E., ANDRADE, J. B. **Fluorine determination in coal using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis**. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v.105, p.18-24, 2015.

MACHYŇÁK, L., ČACHO, F., NĚMEČEK, M., BEINROHR, E. **Determination of trace concentrations of chlorine in aqueous solutions by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry**, Spectrochimica Acta Part B, v. 125, p.140-145, 2016.

MESTER, Z.; STURGEON, R.E. (Eds.). **Sample Preparation for Trace Element Analysis**, Elsevier, Amsterdam, 2003.

MEYER, V.R. **Practical High-Performance Liquid Chromatography**. Saint Gallen: John Wiley & Sons, 2004.

MORIGAKI, M.K., CHIMIN, R. Q. F., SAD, C. M. S., FILGUEIRAS, P. R., CASTRO, E. V. R. **Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo**. Quim. Nova, v. 33(3), p. 607-612, 2010.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 2006, 380p.

NACIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS INTERNATIONAL (NACE), Report 34105 - **Effect of Nonextractable Chlorides on Refinery Corrosion and Fouling**, 2005.

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. Spectrochimica. Acta Part B, v. 53, p. 1209-1220, 1998.

NÖLTE, J. **ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide.** Willey-VCH: Weinheim, Germany, 2003, 281p.

OHLWEILER, Otto Alcides. **Química Analítica Quantitativa.** 2a ed. RJ. Livros Técnicos e Científicos. 1978.

ORTNER, H. M. **Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (A tutorial review),** Spectrochimica. Acta Part B, v.57, p.1835-1853, 2002.

OZBEK, N.; AKMAN, S. **Determination of Chlorine in Milk via Molecular Absorption of SrCl Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry,** J. Agric. Food Chem. v. 64, p.5767-5772, 2016.

PAULA, C. E. R., CRUZ, G. F. B., REZENDE, C. M. S. P., CASSELLA, R. J. **Determination of Cr and Mn in moisturizing creams by graphite furnace atomic absorption spectrometry through direct introduction of the samples in the form of emulsions.** Microchemical Journal, v. 127, p. 1-6, 2016.

PEARSE, R. W. B.; GAYDON, A. G. **The Identification of Molecular Spectra.** 4th ed. London, Imperial College, Chapman and Hall, 1976.

PEREIRA, E. R., WELZ, B., LOPEZ, A. H.D. GOIS, J. S., CARAMORI, G. F., BORGES, D. L.G., CARASEK, E., ANDRADE, J. B. **Strontium mono-chloride - A new molecule for the determination of chlorine using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis.** Spectrochimica Acta Part B, v. 102, p. 1-6, 2014.

PEREIRA, E.R. **Determination of chlorine in coal via the SrCl molecule using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis.** Spectrochimica Acta Part B, v. 114, p. 46-50, 2015.

PEREIRA, F. M., BRUM, D. M., LEPRI, F. G., CASSELLA, R. J. **Extraction induced by emulsion breaking as a tool for Ca and Mg determination in biodiesel by fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) using Co as internal standard.** Microchemical Journal v.117, p.172-177, 2014.

PEREIRA, J. S. F., DIEHLA, L. O., DUARTE, F. A., SANTOS, M. F. P., GUIMARÃES, R. C. L., DRESSLER, V. L., FLORES, E. M. M. **Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion** J. Chromatogr. A, v. 1213, p. 249-252, 2008.

PEREIRA, J. S. F., MELLO, P. A., MORAES, D. P., DUARTE, F. A., DRESSLER, V. L., KNAPP, G., FLORES, E. M. M. **Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion.** Spectrochimica Acta Part B, v.64, p. 554-558, 2009.

RADIOMETER ANALYTICAL SAS. **Conductivity Theory and Practice**. France, 2004.

RINALDI, R., GARCIA, C., MARCINIUK, L. L., ROSSI, A. V., SCHUCHARDT, U. **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral**. Quim. Nova, v. 30 (5), p. 1374-1380, 2007.

ROBAINA, N. F., FEITEIRA, F. N., CASSELLA, A. R., CASSELLA, R. J. **Determination of chloride in brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking**. Journal of Chromatography A, v.1458, p.112-117, 2016.

SCHLEMMER, G.; WELZ, B. **Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry**, Spectrochimica Acta Part B, v.41, v. 1157-1271, 1986.

SCHMIDT, N.; BIESAGA, M.; SEUBERT, A. **Trace anions determination in concentrated nitric acid by means of two coupled ion chromatography system**, Microchimica Acta, v.146, p. 119-128, 2004.

SHAW, D.J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, 4th Ed. Elsevier Science Ltd. 1992. 320 p.

SILVA, M. M., VALE, M. G. R., DESSUY, M. B. e JESUS, A. **Direct Sampling and Emulsion Analysis for Trace Metal Determination in Crude Oil by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**. Hydrocarbon World, v. 6, p.54-57, 2016.

SJOBLOM, J.; HEMMINGSEN, P.V.; KALLEVIK, H. **The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions**. In: Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics, New York: Springer, 2007. p 549-587.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**, 6ed. São Paulo: Bookman, 2009.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ed. São Paulo-SP: Thomson Learning, 2006. 1124p.

SLAVIN, W.; MANNING, D.C.; CARNRICK, G.R. **The stabilized temperature platform furnace**, At. Spectrosc. v. 2, p. 137-145, 1981.

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. v.1, p.284-287, 1990.

SOUZA, R. M., MATHIAS, B. M., SILVEIRA, C. L. P., AUCÉLIO, R. Q. **Inductively coupled plasma optical emission spectrometry for trace multi-element determination in vegetable oils, margarine and butter after stabilization with propan-1-ol and water**. Spectrochimica Acta Part B, v. 60, p. 711-715, 2005.

SPEIGHT, J.G. **Handbook of petroleum product analysis**. Hoboken: Wiley Interscience; 2002. 368p.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, Petrobras, 2004. p.271.

TREVELIN, A. M., MAROTTO, R. E. S., CASTRO, E. V. R., BRANDÃO, G. P., CASSELLA, R. J., CARNEIRO, M. T. W. D. **Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emissionspectrometry**. Microchemical Journal, v.124, p. 338-343, 2016.

URE, T. A. M., BUTLER, L. R. P., L'VOV, B. V., RUBESKA, I., STURGEON, R. **Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-XII. Terms related to electrothermal atomization (IUPAC recommendations)** Pure Appl. Chem. v.64, p. 253–259, 1992.

VOGEL, A.I. **Análise Química Quantitativa**, 6ed. São Paulo: LTC, 2002. 462 p.

VOLYNSKY, A.B. **Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry**, Spectrochimica. Acta Part B, v.59, p. 1799-1821, 2004.

VOLYNSKY, A.B. **Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry**, Spectrochimica. Acta Part B, v.55 p. 103-150, 2000.

WEISS, J. **Handbook of Ion Chromatography**. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc: Weinheim, 2004. 931p.

WELZ B., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S. HEITMANN, U., VALE, M. G. R. **High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - What can we expect?** Journal of the Brazilian Chemical Society, v.14, p.220-229, 2003.

WELZ, B., LEPRI, F. G., ARAUJO, R. G. O., FERREIRA, S. L.C., HUANG, M. D, OKRUSS, M., BECKER-ROSS, H. **Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces - A review**. Anal. Chim. Acta, v.647, p.137 -148, 2009.

WELZ, B., VALE, M. G. R., PEREIRA, E. R. CASTILHO, I. N. B., DESSUY, M. B. **Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects-a critical review** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 25 (5), p.799-821. 2014.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. **High-resolution continuum source AAS - The better way to do atomic absorption spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 295p.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.