

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE METAIS E ENXOFRE POR ICP-OES EM RESÍDUOS DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO****Gabriel T. Druzian<sup>a</sup>, Cristiano K. Giesbrecht<sup>a</sup>, Francisco C. Rosa<sup>a</sup>, Regina C. L. Guimarães<sup>b</sup>, Ricardo A. Guarnieri<sup>b</sup>, Paola A. Mello<sup>a</sup> e Érico M. M. Flores<sup>a,\*</sup>**<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria – RS, Brasil<sup>b</sup>Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello, Petróleo Brasileiro S. A. (PETROBRAS), 21941-915 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 12/02/2016; aceito em 11/04/2016; publicado na web em 10/06/2016

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF METALS AND SULFUR IN CRUDE OIL DISTILLATION RESIDUES BY ICP-OES. A method for digestion of crude oil distillation residues (atmospheric residue, AR and vacuum residue, VR) using microwave-induced combustion (MIC) was developed for simultaneous determination of metals (Ba, Co, Fe, Mg, Mn, Ni and V) and sulfur by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Samples were wrapped in polyethylene films and combusted using 20 bar of oxygen. Nitric acid solutions were evaluated using 5 min of reflux after combustion. Accuracy was evaluated using certified reference material and comparison with the results obtained by microwave-assisted wet digestion (MAWD). No statistical difference was observed between the certified values and those obtained using MIC as well as between the values obtained using MAWD or MIC. In spite of both methods have been apparently suitable for crude oil digestion, MIC was preferable in view of the possibility of using 3 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> as absorbing solution. Furthermore, it is important to notice that using MIC, C content in digests was lower than 10 mg L<sup>-1</sup>, preventing interferences in ICP-OES. In addition, the simultaneous digestion of eight samples was possible in less than 30 min and without using concentrated acids and/or longer heating times, making the proposed method well-suited for routine analysis.

Keywords: crude oil fractions, crude oil distillation residues, microwave-assisted digestion, microwave-induced combustion, ICP-OES.

**INTRODUÇÃO**

O resíduo de destilação atmosférico (RAT) e o resíduo de destilação a vácuo (RV) são oriundos do processo de destilação do petróleo, possuindo ponto de ebulição de cerca de 340 e 540 °C, respectivamente.<sup>1,2</sup> Apesar de tais frações serem, majoritariamente, constituídas por hidrocarbonetos, também estão presentes compostos contendo N, O e S, bem como metais,<sup>3,4</sup> cuja concentração varia em função da origem do petróleo. Como consequência, tais elementos podem ser transferidos a outras frações durante o processamento, causando a contaminação de produtos finais.<sup>5,6</sup> O RAT, por exemplo, pode ser usado como matéria-prima para a produção de combustíveis ou transferido para a unidade de destilação a vácuo.<sup>7,8</sup> O resíduo desse processo (RV)<sup>1,8</sup> é comumente utilizado na produção de asfalto e coque de petróleo<sup>9</sup>, o qual pode ter sua qualidade prejudicada caso haja a presença de constituintes metálicos ou de S. Efeitos nocivos sobre os catalisadores utilizados em processos industriais, além da contribuição para a poluição ambiental, estão entre os problemas ocasionados pela presença de metais e S em RAT e RV.<sup>1,8,9</sup> Dessa forma, considerando a possibilidade desses elementos serem incorporados nas frações após o refino e poderem ser transferidos aos produtos finais, torna-se importante a determinação rotineira de metais e S no RAT e no RV.

A determinação de metais em frações de petróleo pode ser feita empregando técnicas de espectrometria atômica, tais como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS),<sup>10</sup> a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS),<sup>11</sup> a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)<sup>12,13</sup> e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).<sup>6,14</sup> No caso da ICP-OES, esta técnica tem sido adotada em vista de sua capacidade multielementar de análise e limites de detecção relativamente baixos. Entretanto, para as análises por

ICP-OES é necessário na grande maioria dos casos, que a amostra esteja na forma líquida ou solubilizada em um solvente adequado. No caso de amostras sólidas, uma etapa de decomposição é mandatória. Nesse contexto, torna-se importante o desenvolvimento de métodos de preparo de amostras que sejam capazes de converter os resíduos de destilação do petróleo em uma solução aquosa adequada para ser introduzida no espectrômetro. Contudo, esta etapa representa um desafio, uma vez que ambos os materiais, RAT e RV, são muito difíceis de serem decompostos por sistemas convencionais por via úmida, mesmo aqueles operando sob alta temperatura e pressão e com o uso de ácidos concentrados.<sup>5,13</sup>

Apesar destas limitações, a digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD)<sup>15</sup> em sistema fechado tem sido utilizada para a decomposição de RAT e RV. Entretanto, dependendo da eficiência de decomposição, os digeridos obtidos podem apresentar interferências espectrais nas técnicas com fontes de plasma, principalmente aquelas relacionadas a elevados teores de carbono residual e elevada acidez dos digeridos.<sup>16</sup>

Para amostras de composição majoritariamente orgânica, tal como no caso do RAT e do RV, o método de decomposição por combustão é uma alternativa que tem sido empregada.<sup>17</sup> A decomposição de RAT e RV por combustão em forno tipo mufla (decomposição por via seca) baseia-se na queima da fração orgânica das amostras e posterior dissolução das cinzas em ácidos inorgânicos.<sup>17</sup> Entretanto, embora simples, a decomposição por via seca requer elevado tempo de decomposição, há maior risco de contaminação por tratar-se de um sistema aberto, além da possibilidade de perdas de alguns elementos por volatilização.<sup>17,18</sup>

Atualmente, a combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC) tem sido empregada para a digestão de amostras, com vantagens em relação à combustão em forno tipo mufla. O método da MIC permite a combustão em frascos fechados pressurizados com oxigênio, minimizando perdas e contaminação e em menor tempo

\*e-mail: ericommf@gmail.com

que a combustão em forno mufla. Após o processo de combustão, os produtos gasosos são absorvidos em uma solução adequada, a qual é posteriormente submetida à determinação por técnicas espectrométricas e cromatográficas. Outro importante aspecto da MIC é a possibilidade do uso de soluções diluídas para a absorção dos analitos, minimizando interferências na etapa de determinação resultando na diminuição dos valores dos brancos. Por suas características peculiares, baseada no princípio da decomposição por combustão, aliada às vantagens do uso de sistemas fechados de decomposição, a MIC pode ser considerada uma opção promissora.<sup>6,12</sup> Entretanto, seu uso não foi, ainda, demonstrado para a decomposição de RAT e RV para posterior determinação simultânea de metais e S por ICP-OES.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a adequabilidade da MIC para posterior determinação simultânea de metais e de S nas frações de destilação de petróleo (RAT e RV) por ICP-OES. Os seguintes parâmetros foram avaliados: o modo de adaptação da amostra no frasco para queima e a concentração da solução absorvedora. A avaliação da exatidão foi feita com material de referência certificado (CRM) de óleo combustível residual e por comparação com os resultados obtidos empregando a MAWD e determinação por ICP-OES.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Instrumentação

Para a MIC e a MAWD foi utilizado um forno de micro-ondas *Multiwave 3000*<sup>®</sup> (Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Áustria). O sistema foi equipado com 8 frascos de quartzo de alta pressão, com um volume interno de 80 mL (máximo de temperatura e pressão de 280 °C e 80 bar, respectivamente). No caso da MIC, foi utilizado um suporte de quartzo desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da UFSM, o qual foi inserido no interior do frasco de quartzo original do equipamento.<sup>12</sup>

A determinação de Ba, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, V e S foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, modelo Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Alemanha) equipado com uma câmara de nebulização de duplo passo (tipo Scott) e um nebulizador de fluxo cruzado (cross flow). Este equipamento foi também utilizado para a determinação do teor de carbono nas soluções após a decomposição das amostras. Para a determinação por ICP-OES, foi utilizado argônio com 99,996% de pureza (White Martins - Praxair, Brasil), para a geração do plasma, gás de nebulização e como gás auxiliar. O comprimento de onda selecionado para cada elemento, bem como as demais condições de uso, estão mostrados na Tabela 1.

### Reagentes e padrões

A água utilizada foi previamente destilada, deionizada em uma coluna de troca iônica e, posteriormente, purificada em um sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, EUA), apresentando resistividade de 18,2 MΩ cm. O ácido nítrico concentrado (68%, Vetec, Brasil), foi purificado em sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (modelo duoPUR 2.01E, Millestone, Sorisole, Itália). As soluções de calibração para a determinação dos metais na faixa de 10 a 100 µg L<sup>-1</sup> foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque multielementar 10 mg L<sup>-1</sup> (SCP33MS PlasmaCAL ICP-AES & ICP-MS Standard, SCP Science, Canadá) em solução de HNO<sub>3</sub> 5%. Para a curva de calibração para a determinação de S, foram preparadas soluções na faixa de 250 a 10000 µg L<sup>-1</sup> a partir da diluição de uma solução estoque a 1000 mg L<sup>-1</sup> (Spex CertiPrep, Metuchen, EUA), em água. Para a determinação de carbono nos digeridos, soluções de

**Tabela 1.** Condições de operação do instrumento de ICP-OES

Parâmetros	
Potência do gerador de radiofrequência	1300 W
Vazão principal de argônio	14,00 L min <sup>-1</sup>
Vazão auxiliar de argônio	1,00 L min <sup>-1</sup>
Vazão de argônio do nebulizador	0,85 L min <sup>-1</sup>
Comprimento de onda	λ (nm)
Ba	233,527
Co	228,616
Fe	238,204
Mg	285,213
Mn	259,372
Ni	231,604
V	290,880
S	180,699
C*	193,091

\* A determinação de C foi feita para avaliar a eficiência de digestão das amostras de RAT e RV

referência na faixa de 5 a 500 mg L<sup>-1</sup> foram preparadas a partir da dissolução de ácido cítrico (Vetec, Brasil) em água. Foi feita a adição de ítrio (1 mg L<sup>-1</sup>) como padrão interno, nas soluções de referência e nas amostras.

Uma solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (6 mol L<sup>-1</sup>) foi usada como iniciador de combustão para o procedimento da MIC e foi preparada pela dissolução do respectivo sal (Merck, Alemanha) em água. Discos de papel filtro com baixo teor de cinzas (Black Ribbon Ashless, Schleicher and Schuell, Alemanha, 15 mm de diâmetro, pesando aproximadamente 15,3 ± 0,3 mg) foram, também, usados como auxiliares de combustão. O papel filtro foi previamente descontaminado com HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por 40 min em um banho de ultrassom e, posteriormente, lavado com água. Após, o papel foi seco em uma capela de fluxo laminar classe 100 (CSLH-12, Veco, Brasil). As amostras foram envolvidas em cápsulas de policarbonato (Unipecc Inc., Universal Plastics & Engineering Company, EUA) ou em filmes de polietileno (PE), previamente descontaminados seguindo o mesmo procedimento de limpeza utilizado para o papel filtro. Para a pressurização dos frascos, foi utilizado oxigênio com pureza de 99,6% (White Martins - Praxair, Brasil).

Tendo em vista que CRMs para RAT e RV não são disponíveis comercialmente, um CRM de óleo combustível residual (NIST 1634c, trace elements in residual fuel oil) foi utilizado para avaliação da exatidão de ambos os procedimentos de decomposição. As amostras de RAT e RV foram homogeneizadas, aquecendo-as em temperatura de, aproximadamente, 140 °C por 20 min, antes dos procedimentos da MIC e da MAWD. De maneira semelhante, o CRM utilizado foi aquecido por 20 min em temperatura de, aproximadamente, 80 °C. Adicionalmente, a exatidão foi avaliada por comparação dos resultados por MIC com aqueles obtidos por MAWD. Os materiais utilizados para o preparo e armazenamento das soluções foram imersos em solução de HNO<sub>3</sub> 5% (v/v) para descontaminação por, pelo menos, 24 h e depois lavados com água.

### Procedimento para combustão iniciada por radiação micro-ondas

Considerando que as amostras apresentavam diferentes aspectos (algumas amostras de RAT eram materiais viscosos e outras de RV

eram sólidas), as amostras foram preparadas como invólucros de até 500 mg, utilizando um filme de PE (12 mg). O invólucro foi posicionado na base do suporte de quartzo, sobre um disco de papel filtro umedecido com 50  $\mu\text{L}$  de iniciador ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). O suporte com o invólucro foi colocado dentro do frasco de quartzo, contendo 6 mL de solução absorvedora (3, 7 ou 14,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ ). Após o fechamento dos frascos e a colocação destes no rotor, estes foram pressurizados com 20 bar de oxigênio. O rotor contendo os frascos foi, então, colocado dentro da cavidade e as amostras foram submetidas à radiação micro-ondas para decomposição. O programa utilizado no procedimento da MIC pode ser visualizado na Tabela 2. Após a liberação dos gases gerados no processo de combustão, a solução resultante foi aferida a 25 mL com água para a posterior determinação de Ba, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, V e S por ICP-OES. Para a descontaminação dos frascos e dos suportes, foi utilizada uma solução de  $\text{HNO}_3$  14,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e aquecimento em forno de micro-ondas por 10 min a 1400 W, seguidos de 20 min de resfriamento (0 W). Após, os frascos e os suportes foram lavados com água e secos com ar comprimido.

**Tabela 2.** Programa de aquecimento utilizado para MIC e MAWD para RAT e RV

Método de preparo de amostras	Etapa	Rampa, min	Tempo, min	Potência, W
MIC	1	-	5	1400
	2	-	20	0
MAWD	1	10	10	400
	2	-	20	0

Taxa máxima de aumento de pressão: 3 bar  $\text{s}^{-1}$  para MIC e 0,8 bar  $\text{s}^{-1}$  para MAWD

### Procedimento para decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD)

O procedimento utilizado foi baseado em um estudo anterior para petróleo<sup>14</sup> no qual, aproximadamente, 500 mg de amostra foram pesados diretamente no interior dos frascos de quartzo, contendo 6 mL de  $\text{HNO}_3$  14,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após, os frascos foram imediatamente fechados, fixados ao rotor do sistema de decomposição e as amostras foram submetidas ao programa de aquecimento também apresentado na Tabela 2.

Após o término do programa e resfriamento do sistema, as soluções obtidas foram recolhidas em frascos volumétricos e aferidas a 25 mL com água. Os frascos de quartzo utilizados na decomposição por MAWD foram descontaminados com 6 mL de  $\text{HNO}_3$  14,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e aquecimento em forno de micro-ondas por 10 min a 1400 W, seguidos de 20 min de resfriamento (0 W). Posteriormente, os frascos foram lavados com água e secos com ar comprimido.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

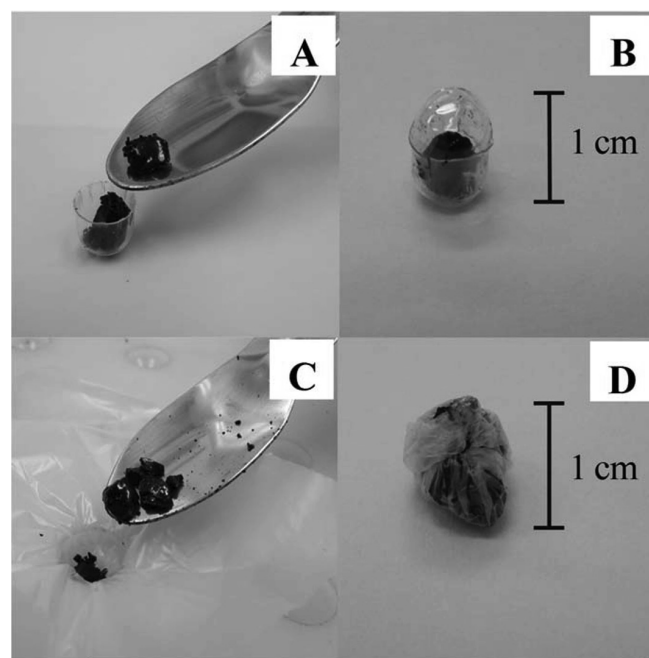
### Otimização da MIC: preparação dos invólucros para as amostras

O método da MIC foi desenvolvido, inicialmente, para a decomposição de amostras sólidas,<sup>19</sup> sendo que outros tipos de amostras necessitam ser adaptadas para um melhor desempenho deste método. Neste sentido, o uso de cápsulas de polycarbonato e de invólucros com filmes de PE podem ser uma alternativa para que as amostras possam ser colocadas no suporte. Essas alternativas foram propostas

inicialmente por Pereira e colaboradores<sup>14</sup> para a decomposição de petróleo extrapesado e posterior determinação de metais por ICP-MS.<sup>14</sup> Desta maneira, no presente trabalho, foi investigada a adequabilidade de cápsulas de polycarbonato e de invólucros com filmes de PE para a decomposição de RAT e RV.

No caso das cápsulas de polycarbonato, devido as suas dimensões, foi possível utilizar uma massa máxima de 300 mg de RAT ou de RV. Para o preenchimento da cápsula, a parte inferior desta foi colocada em um suporte e a amostra foi introduzida na cápsula com o auxílio de uma espátula. Após, foi colocada a parte superior da cápsula (tampa) para o fechamento da mesma. Assim, após a pesagem, foi possível colocar a amostra sobre o suporte para combustão. A formação do invólucro com filme de PE foi, também, avaliada para a decomposição de RAT e RV. Neste sentido, foram utilizados filmes de PE, previamente descontaminados, cortados em pedaços de, aproximadamente, 15 mg. A formação dos invólucros consistiu no posicionamento de um filme de PE sobre uma placa de politetrafluoretileno (PTFE), com lacunas de cerca de 1 cm de profundidade e 1 cm de diâmetro. Para a formação do invólucro, o filme de PE foi pressionado com auxílio de um bastão, formando uma cavidade na qual foi inserida a amostra. Em seguida, o invólucro foi fechado com o auxílio de uma resistência elétrica. A Figura 1 mostra a preparação (Fig. 1A) e o aspecto (Fig. 1B) da amostra de RAT em uma cápsula de polycarbonato e a preparação (Fig. 1C) e o aspecto (Fig. 1D) de uma amostra de RAT em invólucro de filme de PE.

O uso do invólucro de PE permitiu a decomposição de maiores massas de amostra (até 500 mg), quando comparado às cápsulas de polycarbonato. Além disso, a massa de PE, necessária para a formação dos invólucros foi mínima (15 mg), o que não afetou os valores para os brancos analíticos ou a combustão da amostra. Cabe salientar que cápsulas de polycarbonato também podem ser usadas com massas de até cerca de 300 mg e com contribuição pouco significativa para os brancos analíticos. Contudo, é importante destacar que a preparação das amostras nestas cápsulas é mais difícil, em função das características das amostras (pastosas, semi-sólidas ou sólidas) e do

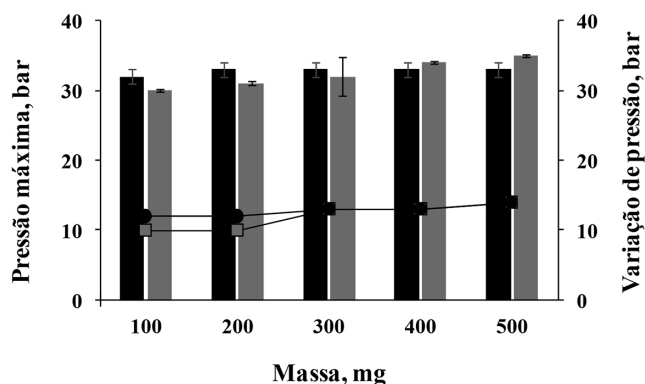


**Figura 1.** (A) Preparação da amostra de RAT em cápsula de polycarbonato, (B) cápsula de polycarbonato contendo a amostra de RAT, (C) preparação da amostra de RAT em invólucro de PE e (D) invólucro de PE contendo a amostra de RAT

tamanho das cápsulas. Ainda, o uso de invólucros com filme de PE nos procedimentos de combustão proporciona queimas reproduzíveis, pois o PE é facilmente decomposto por MIC e envolve facilmente as amostras, evitando perdas durante a ignição, com pressões máximas mais baixas em relação ao uso de cápsulas de policarbonato.

#### Avaliação da massa de amostra no procedimento da MIC

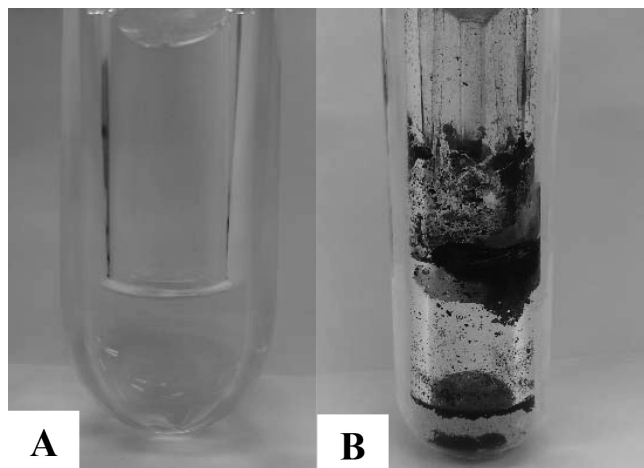
Para o estudo da massa de amostra máxima que pode ser decomposta com segurança utilizando a MIC, foram feitos experimentos com RAT e com RV. Inicialmente, a pressão original de oxigênio foi fixada em torno de 20 bar e a massa de amostra foi avaliada entre 100 e 550 mg, preparadas na forma de invólucro de PE. Desse modo, a pressão máxima atingida e a variação da pressão alcançada, foram monitoradas de acordo com a massa utilizada. Os resultados obtidos para RAT e RV podem ser observados na Figura 2.



**Figura 2.** Pressão máxima gerada no sistema (barras) e variação de pressão (linhas) durante a decomposição por MIC em função da massa de RAT (●) e de RV (■), n=3. A pressão inicial foi de 20 bar para todos os experimentos

Como esperado, com o aumento da massa de amostra ocorreu, também, um aumento da pressão máxima atingida. Utilizando massas de 500 mg, para ambas as amostras, a pressão máxima atingida pelo sistema foi bem menor (35 bar) do que a pressão máxima permitida pelo fabricante (80 bar).<sup>20</sup> Nestas condições, a decomposição é completa e uma solução límpida é obtida (Figura 3A). Massas de amostra superiores a 500 mg apresentaram decomposição incompleta, tanto para RAT quanto para RV (Figura 3B).

Dessa maneira, a massa máxima de amostra que foi possível decompor utilizando a MIC nestas condições foi de 500 mg para



**Figura 3.** Solução obtida após a decomposição de 500 mg (A) e 550 mg (B) de RAT por MIC (6 mL de  $\text{HNO}_3$  14,5 mol  $\text{L}^{-1}$  como solução absorvedora em ambos os testes)

ambas as matrizes, o que pode ser considerado uma massa relativamente elevada, considerando-se a decomposição em sistema fechado. Isso contribui para a obtenção de limites de detecção mais baixos, o que é importante para a determinação de elementos em baixas concentrações.

#### Avaliação da solução absorvedora no procedimento da MIC

É conhecido que o tipo e a concentração da solução absorvedora usada para a retenção dos analitos liberados com os produtos gasosos gerados durante o processo de combustão são extremamente importantes. A escolha da solução absorvedora depende do elemento a ser determinado e da técnica de determinação utilizada. Para a determinação de metais, há diversos trabalhos na literatura que utilizam  $\text{HNO}_3$  como solução absorvedora.<sup>19</sup> Dessa maneira, neste trabalho foram avaliadas três concentrações de  $\text{HNO}_3$  (3, 7 e 14,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) para a determinação de metais e S, em RAT e em RV. No procedimento da MIC, foram decompostos 500 mg de RAT e de RV com uma etapa de refluxo de 5 min nos ciclos de decomposição. Na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos para RAT e para RV com o uso das soluções absorvedoras avaliadas.

Os resultados obtidos não apresentaram diferença estatística significativa, (ANOVA, nível de confiança de 95%), independentemente da solução absorvedora avaliada. Concentrações de  $\text{HNO}_3$  inferiores a 3 mol  $\text{L}^{-1}$  não foram investigadas pois, conforme relatado por Pereira

**Tabela 3.** Resultados obtidos por ICP-OES para RAT e para RV utilizando  $\text{HNO}_3$  na concentração de 3, 7 e 14,5 mol  $\text{L}^{-1}$  como solução absorvedora para MIC. Resultados expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (média  $\pm$  desvio padrão, n=3)

Analitos	$\text{HNO}_3$ , mol $\text{L}^{-1}$ (RAT)			$\text{HNO}_3$ , mol $\text{L}^{-1}$ (RV)		
	3	7	14,5	3	7	14,5
Ba	0,792 $\pm$ 0,018	0,831 $\pm$ 0,068	0,818 $\pm$ 0,040	0,663 $\pm$ 0,056	0,734 $\pm$ 0,040	0,710 $\pm$ 0,032
Co	1,83 $\pm$ 0,09	1,77 $\pm$ 0,05	1,68 $\pm$ 0,02	2,98 $\pm$ 0,13	2,97 $\pm$ 0,16	2,95 $\pm$ 0,05
Fe	85,8 $\pm$ 1,1	83,7 $\pm$ 2,7	81,4 $\pm$ 1,4	12,3 $\pm$ 0,2	11,5 $\pm$ 0,6	11,7 $\pm$ 0,8
Mg	43,8 $\pm$ 1,1	42,7 $\pm$ 3,1	45,7 $\pm$ 1,8	2,28 $\pm$ 0,50	2,57 $\pm$ 0,13	2,68 $\pm$ 0,15
Mn	2,28 $\pm$ 0,14	2,12 $\pm$ 0,06	2,11 $\pm$ 0,03	< 0,097	< 0,104	< 0,145
Ni	37,1 $\pm$ 1,3	35,9 $\pm$ 1,1	34,8 $\pm$ 0,7	50,1 $\pm$ 0,9	50,5 $\pm$ 4,5	50,6 $\pm$ 1,5
V	8,44 $\pm$ 0,40	8,79 $\pm$ 0,77	8,33 $\pm$ 0,52	57,6 $\pm$ 2,9	62,8 $\pm$ 1,8	65,1 $\pm$ 5,6
S	4506 $\pm$ 184	4169 $\pm$ 158	4250 $\pm$ 113	8866 $\pm$ 187	8872 $\pm$ 538	8526 $\pm$ 125



e colaboradores na literatura,<sup>21</sup> não é possível obter recuperações satisfatórias para alguns elementos, como Ba, por exemplo. Em geral, o RAT apresentou menores concentrações de Ni, V e S e maiores concentrações de Fe, Mg e Mn. Isso pode ser explicado levando-se em consideração que Ni e V, além de S, podem estar acumulados nas frações mais pesadas durante o processo de refino do petróleo.

De um modo geral, o método por MIC mostrou-se adequado para a decomposição de RAT e RV com o emprego de solução de HNO<sub>3</sub> 3 mol L<sup>-1</sup> como solução absorvedora. Nesse sentido, o desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitem o uso de soluções diluídas é de grande importância, pois está de acordo com os princípios da química verde, possibilitando a geração de menores quantidades de resíduos e consumo de reagentes, além de evitar interferências espectrais e não espectrais na etapa de determinação, principalmente quando são utilizadas as técnicas espectrométricas, como a ICP-OES.

#### Avaliação da exatidão dos resultados obtidos por MIC e por MAWD

A avaliação da exatidão foi feita utilizando um CRM de matriz similar, haja vista a inexistência de CRM para resíduos de destilação do petróleo. Os resultados obtidos, por ICP-OES, após a decomposição do CRM NIST 1634c (residual fuel oil) por MIC utilizando-se uma solução de HNO<sub>3</sub> 3 mol L<sup>-1</sup> como solução absorvedora e 5 min de refluxo, estão apresentados na Tabela 4. Os valores obtidos após decomposição por MIC e determinação por ICP-OES não

**Tabela 4.** Resultados obtidos para o CRM NIST 1634c (300 mg de amostra e 6 mL HNO<sub>3</sub> 3 mol L<sup>-1</sup> como solução absorvedora). Determinação por ICP-OES (resultados expressos em µg g<sup>-1</sup>, média ± desvio padrão, n=3)

Analitos	MIC	Valor certificado
Ba	1,77 ± 0,04	1,8 <sup>b</sup>
Co	< 0,3 <sup>a</sup>	0,151 ± 0,005
Fe	31,3 ± 0,4	- <sup>c</sup>
Mg	2,00 ± 0,05	- <sup>c</sup>
Mn	0,301 ± 0,010	- <sup>c</sup>
Ni	18,3 ± 0,4	17,5 ± 0,2
S	18781 ± 225	20000 <sup>b</sup>
V	27,6 ± 0,3	28,2 ± 0,4

<sup>a</sup> limite de quantificação (LOQ); <sup>b</sup> valor informado; <sup>c</sup> valor não informado

**Tabela 5.** Resultados obtidos por ICP-OES após MIC ou MAWD para RAT e RV (500 mg de amostra e 6 mL de HNO<sub>3</sub> 3 mol L<sup>-1</sup> para MIC e 500 mg de amostra e 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado para MAWD). Resultados expressos em µg g<sup>-1</sup> (média ± desvio padrão, n=3)

Analitos	MAWD			MIC		
	RAT	RV	LOD	RAT	RV	LOD
Ba	0,818 ± 0,040	0,585 ± 0,038	0,29	0,792 ± 0,018	0,663 ± 0,056	0,20
Co	1,68 ± 0,02	3,05 ± 0,26	0,11	1,83 ± 0,09	2,98 ± 0,13	0,19
Fe	81,4 ± 1,4	12,6 ± 0,3	0,14	85,8 ± 1,1	12,3 ± 0,2	0,22
Mg	45,7 ± 1,8	2,90 ± 0,20	0,06	43,8 ± 1,1	2,28 ± 0,50	1,1
Mn	2,11 ± 0,03	< 0,117	0,41	2,28 ± 0,14	< 0,097	0,05
Ni	34,8 ± 0,7	51,9 ± 2,0	0,27	37,1 ± 1,3	50,1 ± 0,9	0,09
V	8,33 ± 0,52	68 ± 3	0,08	8,44 ± 0,40	57,6 ± 2,9	0,02
S	4250 ± 113	8819 ± 200	15,8	3893 ± 187	8866 ± 187	12,7

apresentaram diferença estatística significativa (teste t - Student, nível de confiança de 95%) em relação aos valores certificados obtidos nas mesmas condições.

A exatidão empregando a MIC também foi avaliada através da comparação dos resultados obtidos empregando a decomposição por MAWD. Os resultados respectivos estão apresentados na Tabela 5.

É possível observar que não houve diferença significativa entre o método proposto (MIC) para a decomposição das frações de petróleo e a MAWD, utilizada como método comparativo. Ademais, os teores de C para os digeridos obtidos pelo método da MAWD foram superiores (1800 a 2500 mg L<sup>-1</sup>) aos obtidos por MIC (<10 mg L<sup>-1</sup>), o que contribui para minimizar interferências na etapa de determinação de metais e S por ICP-OES. Outra vantagem do procedimento proposto é a possibilidade do uso de ácidos diluídos durante o preparo das amostras, que contribuem para menores brancos analíticos, como pode ser observado para os LODs na Tabela 5, bem como para a minimização do consumo de reagentes.<sup>22</sup>

#### CONCLUSÕES

Pode-se concluir que os procedimentos da MAWD e da MIC foram adequados para o preparo de amostras de RAT e de RV para a posterior determinação de metais e enxofre por ICP-OES. A MIC pode ser considerada uma alternativa eficaz para o preparo deste tipo de amostra pois, contrariante à MAWD, permite o uso de ácidos diluídos, resultando em digeridos mais adequados para a determinação por ICP-OES. O uso de ácidos diluídos é uma tendência na área de preparo de amostras, haja vista que concentrações de ácido elevadas podem causar interferências na etapa de determinação e aumento dos valores dos brancos. Além disso, a minimização do uso de ácidos concentrados e, como consequência, dos resíduos gerados, está de acordo com os preceitos da química verde.

O teor de C dos digeridos obtidos por MIC foi da ordem de 10 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que para a MAWD foram de cerca de 1800 a 2500 mg L<sup>-1</sup>, o que ajuda na redução de interferências durante a etapa de determinação por ICP-OES. O método por MIC pode ser utilizado para análise de rotina de RAT e de RV, para a determinação de metais e enxofre, uma vez que agrega rapidez, simplicidade e elevada eficiência de decomposição, adequadas à determinação multielementar por ICP-OES.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), ao Conselho Nacional de

Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## REFERÊNCIAS

1. Zhao, S.; Xu, Z.; Xu, C.; Chung, K. H.; *J. Petrol. Sci. Eng.* **2004**, *41*, 233.
2. Handwerk, G. E.; Gary, H. J.; *Petrol Refining - Technology and Economics*, 4<sup>a</sup> ed., New York, 2001.
3. Speight, J. G.; *Handbook of Petroleum Analysis*, Wiley-Interscience: New Jersey, 2001.
4. Ebdon, L.; Evans, E. H.; Pretorius, W. G.; Rowland, S. J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1994**, *9*, 939.
5. Muller, A. L. H.; Picoloto, R. S.; Mello, P. A.; Ferrão, M. F.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Muller, E. I.; Flores, E. M. M.; *Spectrochim. Acta A* **2012**, *89*, 82.
6. Pereira, J. S. F.; Mello, P. A.; Duarte, F. A.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Knapp, G.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M.; *Energ. Fuel* **2009**, *23*, 6015.
7. Matar, S.; Hatch, L. F.; *Crude Oil Processing and Production of Hydrocarbon Intermediates*, in: Matar, S.; Hatch, L. F.(eds.); Chemistry of Petrochemical Processes, Gulf Professional Publishing, Woburn, 2001, cap. 6.
8. Slavcheva, E. S.; B. Turnbull, A.; *Brit. Corros. J.* **1999**, *34*, 125.
9. Vassileva, C.; Daher, D. F.; *Acad. Bulgare Des Sciences* **2010**, *63*, 129.
10. Annual Book of ASTM Standards Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry, USA, West Conshohocken, 2000.
11. Vale, M. G. R.; Damin, I. C. F.; Klassen, A.; Silva, M. M.; Welz, B.; Silva, A. F.; Lepri, F. G.; Borges, D. L. G.; Heitmann, U.; *Microchem. J.* **2004**, *77*, 131.
12. Mello, P. A.; Pereira, J. S. F.; Moraes, D. P.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M.; Knapp, G.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2009**, *24*, 911.
13. Mello, P. A.; Pereira, J. S. F.; Mesko, M. F.; Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; *Anal. Chim. Acta* **2012**, *746*, 15.
14. Pereira, J. S. F.; Moraes, D. P.; Antes, F. G.; Diehl, L. O.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Fonseca, T. C. O.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 4.
15. Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; *Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 1<sup>a</sup> ed., 2003, Cap 3.
16. Costa, L. M.; Silva, F. V.; Gouveia, S. T.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Spectrochim. Acta B* **2001**, *56*, 1981.
17. Krug, F. J.; *Métodos de Preparo de Amostras*, 1<sup>a</sup> ed., Piracicaba, 2010.
18. López, L.; Mónaco, S.; *Fuel* **2004**, *83*, 365.
19. Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; Mesko, M. F.; Mello, P. A.; Pereira, J. S. F.; Chapter 5 - Microwave-Induced Combustion. In: *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, E. M. M. Flores (Ed.); Elsevier, Amsterdam, 2014, cap 5.
20. Anton Paar GmbH; *Software version v1.27-Synt; Multiwave 3000 Microwave Sample Preparation System*; Austria, 2003.
21. Pereira, J. S. F.; Pereira, L. S. F.; Mello, P. A.; Guimarães, R. C. L.; Guarnieri, R. A.; Fonseca, T. C. O.; Flores, E. M. M.; *Anal. Chim. Acta* **2014**, *844*, 8.
22. Barbosa, J. T. P.; Santos, C. M. M.; Peralva, V. N.; Flores, E. M. M.; Korn, M.; Nóbrega, J. A.; Korn, M. G. A.; *Food Chem.* **2015**, *175*, 212.