



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Mateus Olivera Müller

Determinação de enxofre em borras oleosas por cromatografia de íons após preparo de amostra por piroidrólise

Florianópolis
2022

Mateus Olivera Müller

Determinação de enxofre em borras oleosas por cromatografia de íons após preparo de amostra por piroidrólise

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química
Orientador: Profa. Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan, Dra.

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Müller, Mateus Olivera

Determinação de enxofre em borras oleosas por cromatografia de íons após preparo de amostra por piroidrólise / Mateus Olivera Müller ; orientador, Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan, 2022.

58 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Enxofre. 3. Borra oleosa. 4. Cromatografia de íons. 5. Piroidrólise.. I. Bascuñan, Vera Lúcia Azzolin Frescura . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Mateus Olivera Müller

Título: Determinação de enxofre em borras oleosas por cromatografia de íons após preparo de amostra por piroidrólise

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.a. Tatiana Dillenburg Saint'Pierre, Dra.
Instituição PUC-Rio

Prof. Eduardo Carasek, Dr.
Instituição UFSC

Prof. Luiz Augusto dos Santos Madureira, Dr.
Instituição UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan,
Orientadora

Florianópolis, 2022.

Àqueles que eu amo

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Carmen e Miguel, à minha irmã, Manuela e ao meu irmão Francisco. É difícil em palavras expressar toda a minha gratidão por serem a família maravilhosa que são. Por todas as batalhas que tivemos juntos, por todo amor que cultivamos, por todas as memórias que forjamos eu os amo mais do que tudo. Agradeço especialmente aos meus pais por todo esforço e sacrifício que fizeram em suas vidas para que hoje tanto eu quanto meus irmãos possamos ser quem somos.

Agradeço a minha namorada Heloisa, por ser a ótima pessoa que é e sempre foi, por sempre se esforçar para que cada dia seja melhor que o anterior, por todos os momentos que passamos juntos, pelo relacionamento incrível que construímos e por todos os caminhos que ainda trilharemos. Também gostaria de agradecer a família da minha namorada por estar ao meu lado quando eu precisei e por sempre me fazer sentir acolhido e amado.

Agradeço aos meus dois melhores amigos Carlos e Gabriel por sempre estarem ao meu lado, por todas as risadas e bons momentos que compartilhamos em todos esses anos.

Agradeço a minha orientadora Vera e ao professor Eduardo pelos ótimos ensinamentos, pela paciência e por todo o esforço que dedicaram a mim neste mestrado. Adicionalmente agradeço de forma especial a professora Tatiane por se disponibilizar para me ajudar sempre quando necessário.

Gostaria de agradecer os meus três grandes amigos que frequentaram o laboratório LEMA comigo Amauri, Thebny e Renan que mesmo de máscara pff2, de calça jeans e não podendo ligar o ar-condicionado no calor de Florianópolis tornaram as idas ao laboratório mais divertidas.

Agradeço à UFSC e ao departamento de química por disponibilizar a infraestrutura para que eu pudesse desenvolver meu trabalho. Agradeço ao CNPq que financiou minha bolsa de mestrado, e a todos demais órgãos financiadores, que batalham para auxiliar a pesquisa nas universidades públicas do nosso país mesmo neste momento de dificuldade e retrocesso, gerado por medo e ignorância tanto de parte da população, mas especialmente daqueles que tem o poder de fazer o que era certo, mas não o fizeram.

Concluo agradecendo ao amor por ser a força que nos guia como indivíduos e como sociedade para um futuro melhor.

**“The world is drowning in weirdness and lies.....and here we are, so
used to it that we're actually bored!”**

— Inio Asano, Solanin

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um método analítico para determinação de enxofre através da determinação por cromatografia de íons do sulfato, nas soluções absorvedoras resultantes do processo de degradação do enxofre nas borras oleosas por piroidrólise. Para o procedimento de preparo de amostra foram otimizados os parâmetros: temperatura, massa da amostra, tempo de reação, vazão de água e de ar. Além disso, avaliou-se também o efeito da presença de acelerador e a composição da solução absorvedora. Os parâmetros do método otimizado foram: 250 mg de amostra, temperatura de reação de 1000 °C por 10 minutos, com vazões de água de 0,1 mL min⁻¹ e de ar de 0,3 L min⁻¹, sem utilização de acelerador. A solução extratora foi composta por 200 mmol L⁻¹ de solução tampão de bicarbonato (NaHCO₃ e Na₂CO₃) e 50 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Para as análises, a solução absorvedora foi diluída adequadamente e uma alíquota de 20 µL foi injetada no cromatógrafo de íons. A fase estacionária da coluna cromatográfica era composta de álcool polivinílico e empregou-se como fase móvel uma solução tampão composta por 3,2 mmol L⁻¹ de Na₂CO₃ e 1,0 mmol L⁻¹ de NaHCO₃, com vazão de 0,8 mL min⁻¹. A curva de calibração, obtida com padrões de sulfato em concentrações entre 0,025 e 10 mg L⁻¹ apresentou um coeficiente de determinação (R²) de 0,9999. Os LOD e LOQ do método para sulfato foram respectivamente 0,006 e 0,02 mg g⁻¹. A precisão do método foi avaliada por meio do RSD e apresentou valores inferiores a 10%, sendo adequada para a determinação de S em amostras de borra oleosa. A verificação da exatidão da metodologia proposta foi avaliada por meio da análise de amostras de referência com concentrações certificadas para S, nos quais as respectivas concentrações obtidas apresentaram uma concordância (95 - 105%) com aos valores expressos nos certificados. Por fim o método otimizado foi aplicado para determinação de S em diferentes amostras de borra oleosa, as quais apresentaram concentrações de enxofre entre 0,5 e 7,5% m/m. Os resultados indicaram que a metodologia otimizada se mostrou adequada para a aplicação neste tipo de amostra mesmo considerando a complexidade da sua composição.

Palavras-chave: Enxofre, Borra oleosa, Cromatografia de íons, Piroidrólise.

ABSTRACT

This work describes the development of an analytical method for the determination of sulfur through the determination by ion chromatography of sulfate in the absorbing solutions resulting from the degradation process of the sulfur in the oily sludge by pyrohydrolysis. For the sample preparation procedure, the parameters temperature, sample mass, reaction time, water and air flow rates were optimized. In addition, the effect of the presence of accelerator and the composition of the absorber solution were also evaluated. The parameters of the optimized method were: 250 mg of sample, reaction temperature of 1000 °C for 10 minutes, water flow rate of 0.1 mL min⁻¹ and air flow rate of 0.3 L min⁻¹, without using accelerator. The extraction solution was composed of 200 mmol L⁻¹ of bicarbonate buffer solution (NaHCO₃ and Na₂CO₃) and 50 mmol L⁻¹ of hydrogen peroxide. For the analyses, the absorber solution was diluted appropriately and a 20 μL aliquot was injected into the ion chromatograph. The stationary phase of the chromatographic column was composed of polyvinyl alcohol and the mobile phase was a buffered solution composed of 3.2 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ and 1.0 mmol L⁻¹ NaHCO₃, at a flow rate of 0.8 mL min⁻¹. The calibration curve, obtained with sulfate standards at concentrations between 0.025 and 10 mg L⁻¹ showed a coefficient of determination (R²) of 0.9999. The LOD and LOQ of the method for sulfate were 0.006 and 0.02 mg g⁻¹, respectively. The accuracy of the method was evaluated by means of RSD and showed values lower than 10%, being suitable for the determination of S in oil sludge samples. The accuracy of the proposed methodology was evaluated by analyzing reference samples with certified concentrations for S, in which the respective concentrations obtained showed agreement (95 - 105%) with the values expressed in the certificates. Finally, the optimized method was applied to determine S in different oil sludge samples, which presented sulfur concentrations between 0.5 and 7.5% m/m. The results indicated that the optimized methodology proved to be suitable for application in this type of sample even considering the complexity of its composition.

Keywords: Sulfur. Petroleum Sludge. Ion chromatography. Pyrohydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fluxograma da geração de resíduos na indústria petroquímica.	16
Figura 2 Diagrama do Sistema de piroidrólise utilizado. a) Bomba peristáltica; b) bomba de ar; c) mufla; d) Navícula de alumina; e) tubo de quartzo; f) condensador; g) solução absorvedora. O sistema montado e operante ocupa um espaço de aproximadamente 0,6 m por 0,3 m e possui uma altura de 0,6 m. As dimensões da navícula utilizadas foram 6 cm de comprimento, 1 cm de largura e 1 cm de altura.	24
Figura 3 - Cromatogramas obtidos para amostra BO 3 (preto) e para o branco (vermelho) nos estudos preliminares para a determinação de flúor, cloro, bromo e enxofre em borras oleosas.	31
Figura 4 - Fotografia das amostras tratadas (b) e não tratadas (a) com moagem e peneiramento.	31
Figura 5 - Cromatogramas obtidos a partir de um padrão multielementar de íons fluoreto, cloreto, brometo e sulfato com vazões de eluente variando entre 0,6 e 0,9 mL min ⁻¹	33
Figura 6 - Concentração de enxofre obtida para as amostras em função da temperatura no reator utilizando como condições experimentais: 250 mg de amostra digeridas por 30 minutos, a vazão de ar a 0,1 L min ⁻¹ e de água a 0,1 mL min ⁻¹ . Obs.: Cada coluna apresenta a média de três replicatas e as respectivas barras de erro são o desvio padrão.	34
Figura 7 - Superfície de resposta do planejamento fatorial 2 ² com triplicata do ponto central da concentração de enxofre (variável dependente) em função de tempo de reação (min) e massa de amostra (mg) (variáveis independentes)	35
Figura 8 - Concentração de enxofre obtida para as amostras em função da vazão de água no reator utilizando como condições experimentais: 250 mg de amostra digeridas por 10 minutos a 1000 °C utilizando vazão de ar a 0,3 L min ⁻¹ . Obs.: Cada coluna apresenta a média de três replicatas e as respectivas barras de erro são o desvio padrão.	37
Figura 9 - Concentração de enxofre em função da vazão de ar obtida utilizando como condições experimentais: 250 mg de amostra digeridas por 10 minutos a 1000 °C utilizando vazão de ar a 0,3 L min ⁻¹ . Obs.: Cada coluna apresenta a média de três replicatas e as respectivas barras de erro são o desvio padrão.	38
Figura 10 - Concentração de enxofre em função da concentração de óxido de vanádio (V ₂ O ₅) adicionadas a amostra. utilizando como condições experimentais: 200 mg de amostra mais a respectiva massa de acelerador, digeridas por 10 minutos a 1000 °C com uma vazão de	

ar de $0,3 \text{ L min}^{-1}$ e $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ de água. Obs.:Cada coluna apresenta a média de três replicatas e as respectivas barras de erro são o desvio padrão. 39

Figura 11 - Superfícies de resposta para planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central para concentração de enxofre em função de diferentes soluções contendo base e peróxido de hidrogênio: a) NaOH (50 a 200 mmol) e H_2O_2 (50 a 500 mmol) b) NH_3 (50 a 200 mmol) e H_2O_2 (50 a 500 mmol) c) Tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (50 a 200 mmol) e H_2O_2 (50 a 500 mmol). 40

Figura 12 - Comparação entre resultados obtidos para enxofre nos CRMs onde as barras em azul representam a faixa de concentração de enxofre obtida pelo método proposto e barras em vermelho representam a faixa de valor nas amostras certificadas, exceto para sedimento de lago que apresenta valor informado. 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Trabalhos acadêmicos com a análise elemental de borras oleosa ou de petróleo.....	15
Tabela 1 Trabalhos acadêmicos com a análise elemental de borras oleosa ou de petróleo.....	16
Tabela 2 Variáveis independentes e níveis avaliados no planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central para tempo de reação e massa de amostra, utilizados na piroidrólise.	26
Tabela 3 Matriz do planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central para tempo de reação e massa de amostra, utilizados na piroidrólise.	27
Tabela 4 Variáveis independentes e níveis avaliados no planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central para avaliação da composição das soluções absorvedoras	28
Tabela 5 Matriz do planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central para otimização da composição solução absorvedora.	28
Tabela 6 - Resultados obtidos para determinação de enxofre após decomposição por piroidrólise, das amostras com e sem tratamentos de moagem e peneiramento.	32
Tabela 7 - Resultados de análise de variância para o planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central para avaliação do efeito da massa de amostra e tempo de reação sobre a concentração de enxofre.....	36
Tabela 8 - Resultados da análise de variância referentes ao planejamento fatorial para avaliação do efeito de diferentes soluções absorvedoras sobre a concentração de enxofre.	41
Tabela 9 - Parâmetros de mérito obtidos para enxofre por meio do SO_4^{2-} , após piroidrólise e determinação por IC	43
Tabela 10 - Concentração de enxofre nas amostras de borra oleosa.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CRM - Material de referência certificado, do inglês *certified reference material*.

ANOVA - Análise de variância.

IC - Cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*.

ICP OES - Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*.

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.

LOD - Limite de detecção do inglês Limit of detection

LOQ - Limite de quantificação do inglês Limit of quantification

SD - Desvio padrão, do inglês *standard deviation*.

RSD - Desvio padrão relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*.

m/m – Massa/massa.

AAS - Espectroscopia de absorção atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*.

CVAAS - Espectroscopia de absorção atômica de Vapor a frio, do inglês Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy.

GC – Cromatografia gasosa, do inglês Gas Chromatography.

MS – Espectrometria de massa, do inglês Mass Spectroscopy.

XRD – Difração de raio X, do inglês X-Ray Diffraction

FID - Detector por Ionização de Chama, do inglês Flame Ionization Detector

EDX - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia, do inglês *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*

CV-AFS -, do inglês *Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*

FAAS - Espectrometria de absorção atômica de chama, do ingles *Flame Atomic Absorption Spectrometry*.

MIC – Combustão induzida por micro-ondas, do inglês Microwave Induced Combustion

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	16
2.1	PETRÓLEO.....	16
2.1.1	O petróleo	16
2.1.2	Enxofre em borras oleosas	17
2.2	ESTADO DA ARTE	18
2.3	TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRA	15
2.3.1	Combustão.....	15
2.3.2	Digestão por via úmida.....	16
2.3.3	Emulsificação	17
2.3.4	Extração.....	17
2.3.5	Piroidrólise	18
2.4	TÉCNICAS DE ANÁLISE	19
2.4.1	Técnicas eletroanalíticas	19
2.4.2	Técnicas cromatográficas.....	20
2.4.3	Técnicas espectrofotométricas	20
2.4.3.1	<i>Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)</i>	<i>21</i>
2.4.3.2	<i>Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)</i>	<i>21</i>
2.4.3.3	<i>Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (F AAS).....</i>	<i>22</i>
2.4.3.4	<i>Espectrometria de Fluorescência atômica com vapor frio (CV AFS).....</i>	<i>22</i>
3	OBJETIVOS	23
3.1	OBJETIVO GERAL	23
3.2	Objetivos Específicos	23
4	METODOLOGIA.....	24
4.1	Instrumentação.....	24

4.2	Materiais e reagentes	25
4.3	Amostras utilizadas.....	25
4.4	Decomposição por piroidrólise.....	25
4.5	Análise por cromatografia de íons	29
5	RESULTADO E DISCUSSÕES.....	30
5.1	Ensaio preliminares para a determinação de enxofre.....	30
5.2	Otimizações das condições de operação do cromatógrafo	32
5.2.1	Vazão do eluente	32
5.3	Otimização do sistema de piroidrólise.....	33
5.3.1	Temperatura	33
5.3.2	Massa de amostra e tempo de reação.....	34
5.3.3	Influência da vazão da água e da vazão de ar no reator	36
5.3.4	Utilização de V₂O₅ como acelerador.....	38
5.3.5	Solução absorvedora.....	39
5.4	Aplicação analítica.....	42
5.4.1	Verificação da exatidão e parâmetros de mérito	42
5.4.2	Aplicação do método em amostras reais de borra oleosa	43
6	CONCLUSÃO.....	45
7	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

As borras oleosas são um resíduo gerado em larga quantidade pela indústria petroquímica e, dada sua periculosidade, se torna importante tratar, armazenar e descartar de forma adequada. Neste contexto, é fundamental o conhecimento da composição destes materiais e métodos de análise que permitam realizar o controle dos processos dentro da indústria e durante as etapas de tratamento e descarte. Um aspecto que torna estas borras um problema ambiental está associado à presença de concentrações de enxofre que variam de 5% a 0,5% m/m. A presença de enxofre, tanto em óleo cru quanto em seus resíduos, especialmente borras oleosas, representa um desafio para a indústria petroquímica, uma vez que compostos como sulfeto de hidrogênio e óxidos de enxofre tornam essas substâncias corrosivas. Por esses motivos, é necessário a constante manutenção dos sistemas que entram em contato com essas substâncias ou o uso de ligas metálicas especiais capazes de evitar a corrosão, o que leva a altos custos de investimento.

Assim, é relevante o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra e análise de enxofre em borras oleosas, de forma a quantificar adequadamente este elemento. Dentre os métodos de preparo de amostra disponíveis a piroidrólise é uma técnica vantajosa por uma série de motivos. Primeiramente, nesse tipo de digestão o sistema é capaz de separar eficientemente o enxofre da matriz (borra) além de que a solução absorvedora, empregada na retenção do analito, por ser aquosa e levemente alcalina, torna possível a injeção no cromatógrafo de íons com apenas um processo de diluição simples.

Considerando isso, o presente trabalho visa a otimização do procedimento de preparo de amostras de borras oleosas por piroidrólise, utilizando planejamento fatorial, para posterior determinação de enxofre por meio da cromatografia de íons. Através do planejamento multivariado, foram avaliados os efeitos do tempo/massa de amostra e composição da solução absorvedora sobre a concentração de enxofre obtida nas amostras. Adicionalmente, através de análise univariada, foi avaliado o efeito da temperatura, vazões de água, vazões de ar e uso de acelerador sobre a concentração de enxofre nas amostras preparadas por piroidrólise.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 PETRÓLEO

2.1.1 O petróleo

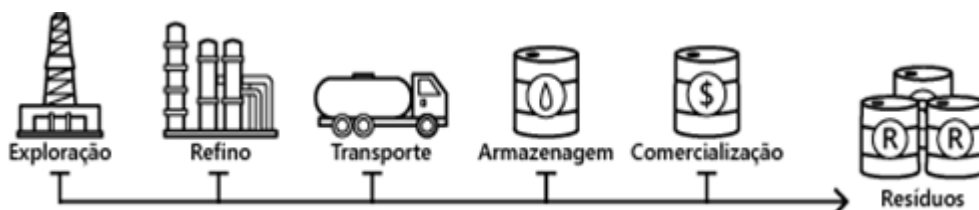
O petróleo é uma das substâncias de maior importância na sociedade moderna, sendo amplamente utilizado como matéria-prima em uma vasta gama de produtos. Quimicamente, é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos de ampla faixa de peso molecular, podendo conter compostos com nitrogênio, oxigênio e enxofre e pequenas quantidades de metais em sua composição. Sua origem se dá pelo aprisionamento de grandes quantidades de matéria orgânica em ambientes anaeróbicos onde, por meio da catagênese, durante milhares de anos ocorre a formação do óleo cru.

A indústria petrolífera faz extração desse óleo cru para então ser transportado para as refinarias, por onde passa por um processo de refino, através da destilação, onde ocorre a separação dos hidrocarbonetos com diferentes temperaturas de ebulição. Exemplos dos produtos resultantes dessa separação incluem gasolina, querosene, óleo diesel, entre outros. Subsequentemente, ocorre o transporte e armazenamento desses produtos para posteriormente serem comercializados.(SPEIGHT, 2006, 2014)

Como exemplifica a

Figura 1, durante todas as etapas da cadeia de produção, a indústria Petroquímica gera grandes quantidades de resíduos como a borras oleosas, cascalho e fluidos de perfuração. Nos últimos anos as borras oleosas vêm recebendo uma maior atenção por conter altas concentrações de hidrocarbonetos e metais tóxicos, sendo reconhecidas como um material de alta periculosidade por muitos países, tornando assim o tratamento adequado desse resíduo um desafio de escala global.(HU; LI; ZENG, 2013)

Figura 1 Fluxograma da geração de resíduos na indústria petroquímica.



Fonte: Autor

Várias técnicas foram desenvolvidas para tratar borras de petróleo de forma eficiente como, por exemplo: pirólise, *land farming*, biodegradação, entre outras. Cada uma dessas técnicas possui vantagens e desvantagens atreladas a sua implantação e uso. O tratamento e descarte inapropriados de borras oleosas é um grande problema ambiental por gerar modificações significativas nas propriedades químicas e físicas do solo e água. Além do risco de certos compostos orgânicos e ou metais tóxicos entrarem em contato com humanos, animais ou plantas por meio da inalação, ingestão ou outros mecanismos, podem vir a causar sérios problemas de saúde.(JAFARINEJAD, 2017; JOHNSON; AFFAM, 2018)

2.1.2 Enxofre em borras oleosas

O enxofre é um elemento essencial para vida, dada a sua importância na composição de aminoácidos, enzimas, vitaminas e outras biomoléculas. Entretanto, atividades humanas como queima de combustíveis fósseis e refino de petróleo têm um grande impacto na quantidade de enxofre que é liberado na atmosfera. Cada ecossistema possui uma tolerância às alterações químicas e físicas no seu ambiente e, quando o limite de tolerância de um organismo é excedido, efeitos colaterais danosos podem vir a ocorrer. A presença excessiva de SO₂ na atmosfera acarreta a acidificação da água de chuva, o que pode levar a eventos adversos como declínio na população de peixes, deterioração de florestas, erosão de construções e doenças respiratórias para animais e humanos.(HUXTABLE, 1986a; KOMARNISKY; CHRISTOPHERSON; BASU, 2003a; PREEDY; WATSON, 2005)

A química do enxofre é de extrema importância econômica. Globalmente, o consumo de ácido sulfúrico *per capita* está relacionado com o desenvolvimento industrial de um país sendo o composto químico mais produzido no mundo, essencial para a fabricação de um vasto espectro de produtos como por exemplo produção de fertilizantes, explosivos e baterias.(DAVENPORT; KING, 2006)

A ocorrência de enxofre se dá em depósitos vulcânicos, sulfetos metálicos, na composição de alguns minerais, mas principalmente, em combustíveis fósseis e seus resíduos. Enxofre é o heteroátomo mais abundante no óleo cru, podendo representar até 5% da massa total, sendo encontrado principalmente na forma de: sulfetos, tiofenos e tiois.(HUXTABLE, 1986b; KOMARNISKY; CHRISTOPHERSON; BASU, 2003b)

O Brasil ocupa o oitavo lugar no ranking mundial de exploração e refino de petróleo, entretanto, por mais que globalmente a maior produtora de enxofre seja a indústria petroquímica, ainda importamos aproximadamente 70% do enxofre que utilizamos industrialmente. Sendo assim, no Brasil existe um potencial de exploração deste elemento. (“Capacidade de refino e consumo de petróleo por país,” 2021; “Maiores produtores mundiais de petróleo em 2020,” 2021; FONSECA; BACIC, 2008)

Somado ao impacto ambiental, a presença de enxofre, tanto em óleo cru quanto em seus resíduos, especialmente borras oleosas, representa um desafio para a indústria petroquímica, uma vez que compostos como sulfeto de hidrogênio e óxidos de enxofre tornam essas substâncias corrosivas, sendo necessário a constante manutenção dos sistemas que entram em contato com essas substâncias ou o uso de ligas metálicas especiais capazes de evitar a corrosão, o que leva a altos custos de investimento.(JING et al., 2012)

Na literatura, os termos borras oleosas e borras de petróleo são utilizados sem distinção para o mesmo tipo de resíduo. Através da caracterização de borras oleosas é possível observar que estas abrangem uma ampla faixa de concentrações para enxofre, variando de valores de 5% m/m à valores inferiores a 0,5% m/m. Por fim, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos de análise de enxofre em borras oleosas, principalmente para a indústria petroquímica, de forma que essa possa vir a tratar adequadamente esse tipo de resíduo.(ALFUTAISI et al., 2007a; GUIMARÃES et al., 2016a)

2.2 ESTADO DA ARTE

A Tabela 1 contempla um compilado de trabalhos acadêmicos que se dedicaram a análise de borras oleosas por diversos métodos, tanto no que se refere ao preparo de amostra quanto à técnica de análise empregada. É importante ressaltar que a grande maioria destes estudos foram realizados recentemente, reforçando a ideia de que a gestão desse tipo de resíduo é um problema contemporâneo que merece a devida atenção.

Tabela 1 Trabalhos acadêmicos com a análise elemental de borras oleosa ou de petróleo.

Método preparo amostra	Método de análise	Analitos	Resumo	Referência
Digestão por micro-ondas,	CV-AFS	Hg	As amostras de borra oleosa foram pesadas diretamente nos recipientes do micro-ondas (aproximadamente 100,0 mg), foram adicionados 4,0 mL de ácido nítrico, 3,0 mL de peróxido de hidrogênio e 1,0 mL de água. Após a digestão e posterior resfriamento, as misturas foram transferidas para tubos tipo falcon e preenchidos com água purificada até um volume final de 50,0ml. Então, foram feitas as medições realizadas pelo CV AFS	(CAMERA et al., 2015)
Digestão ácida, Análise direta	AAS, CVAAS	Pb, Cr, Ni, Cu, Zn e Hg	Para a análise de Hg por CV-AAS as amostras de borra oleosa não necessitaram nenhuma forma de pré-tratamento (Digestão, filtração etc.). Para os demais analitos que foram analisados por AAS, a adequação das amostras para análise foi feita por meio da digestão ácida de 1 g das amostras com adições de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e posterior aquecimento a 95 ± 5 °C por 10 min	(ALFUTAISI et al., 2007b)
Pirolise	CG/MS	N, S e Cl	O procedimento experimental consistiu na análise dos gases liberados na pirólise de amostras de borra oleosa. Uma massa de 0,50 mg de amostra foi pirolisada a 600 °C por 30 segundos onde um fluxo de N ₂ arrastou compostos liberados diretamente em sistema de GC/MS para análise S, N e Cl.	(CHEN et al., 2020)
Análise direta	XRD	S	Análise direta as impurezas sólidas contidas nas amostras de borra oleosa, a presença de S foi investigada por meio da XRD.	(LIN et al., 2017)
Não informado	Coulometria	S, Cl	Enxofre e cloro foram determinados em amostras de borra de petróleo por coulometria.	(SHIE et al., 2003)
Análise direta	EDX	Mg, Al, Si, S, K, Ti	Diferentes amostras de borra de petróleo foram analisadas através da análise direta por EDX para diversos analitos.	(MA et al., 2021)
Digestão por micro-ondas, Extração	CV-AFS, ICP-MS	Hg	Através dos preparos de amostra por digestão via micro-ondas e da extração com soluções ácidas (HNO ₃ e HCl), amostras de borra oleosa foram adequadas para a análise de Hg por CV-AFS. Posteriormente as amostras de borra digeridas por micro-ondas foram analisadas por ICP-MS para validação do método.	(PEREIRA et al., 2019)
Não informado	ICP-OES	Na, Ca, Fe, K, Mg, Ni, Pb, Cd, Cr, Cu, Zn	A análise de metais na borra de petróleo foi feita através da análise por ICP-OES.	(TIAN et al., 2020)
Digestão ácida	CVAAS	Hg	Massas de 0,5 a 0,6 g de borra oleosa foram acrescidas de 5 mL de água e 5 mL de água régia para posterior aquecimento por 2 min a 95 ± 3 °C. Após o resfriamento, adicionou-se 50 mL de água e 15 mL de uma solução de KMnO ₄ 5% (m/v) seguido do repouso da solução por pelo menos 15 min. Por fim, foi adicionado 6 mL de sulfato de hidroxilamônio (12% m/v) para reduzir o excesso de permanganato. Essa solução então foi analisada por CV-AAS para determinação de Hg nas borras.	(MOJAMMAL et al., 2019)

Tabela 1 Trabalhos acadêmicos com a análise elemental de borras oleosa ou de petróleo.

Método preparo amostra	Método de análise	Analitos	Resumo	Referência
Digestão ácida	AAS	Pb, Zn, Cd	Amostras na faixa de 0,13-0,27 g foram secas e então calcinadas em um forno a 600°C por duas horas para remoção de contaminantes orgânicos. Após resfriadas, houve a adição de 2 mL de ácido nítrico concentrado, seguido de um breve aquecimento. Essas amostras então foram transferidas e avolumadas para um balão volumétrico de 100 ml, todas as soluções obtidas foram filtradas e posteriormente analisadas por AAS para determinação de Pb, Zn e Cd.	(MADANY; AKHTER; ALI, 1988)
Pirolise	XRD	Fe	Amostras de aproximadamente 10 g de borra de petróleo foram, primeiramente, secas a 105 °C por 1 hora para posterior degradação da fração orgânica a 600 °C e por fim análise de Fe por XRD.	(WANG et al., 2017)
Digestão ácida	AAS	As, Pb, Hg, Cd, Ni, Zn, Cu, Cr	A quantificação de metais pesados foi determinada nas amostras de borra de petróleo através da digestão da mesma em uma solução de ácido nítrico e perclórico (1/1) para posterior determinação por AAS.	(MARÍN et al., 2006)
Digestão ácida	FAAS	Zn, Cd, Pb, Ni	Em um vidro de relógio, aproximadamente 1 g de borra foi adicionado a 10 mL de ácido nítrico diluído para posterior aquecimento a 95 °C por 15 minutos. Após o resfriamento, 5 mL de ácido nítrico concentrado, 2 mL de água e 3 mL de peróxido de hidrogênio 30% foram adicionados e a mistura que foi refluxada por 30 minutos. Então, 10 mL de HCl concentrado foram adicionados à amostra, que foi aquecida a 95°C por 15 min. Essa solução foi filtrada e diluída para 100 mL, para pôr fim ter Zn, Cd, Pb e Ni analisados por FAAS.	(HEIDARZADE H; GITIPOUR; ABDOLI, 2010)
MIC, Piroidrólise, análise direta	ICP-MC, ICP-OES, XRF	S, Br, I, Cl	Aproximadamente 50 mg de borra oleosa foram pesadas diretamente no suporte de quartzo, o qual foi introduzido no interior do reator a 1200 °C. Após a reação de piroidrólise, o frasco coletor contendo 5 mL de solução absorvedora foi removido e o volume completado para 10 mL com água. A solução foi adequadamente diluída e analisada por ICP-MS para quantificação de Br e I. Para as análises de Cl, Br, I e S por ICP-MS e ICP-OES foram utilizadas soluções obtidas através da digestão por MIC. Amostras de borras oleosas de 100 a 500 mg foram pesadas em papel filtro, adicionalmente foi adicionado 50 µL de uma solução 6 mol L ⁻¹ de NH ₄ NO ₃ como auxiliar de combustão e para solução absorvedora foram utilizados diferentes volumes de uma solução 100 mmol de NH ₃ . Por fim, através da análise direta Cl, Br, I e S foi quantificado através de XRF em pellets feitos com 200 mg de amostras de borra.	(PEREIRA et al., 2015)
Digestão por micro-ondas	ICP-OES	Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, Pb	Uma vez seca, moída e peneirada para homogeneização, 0,5g das borras oleosas foram pesadas em frascos do forno micro-ondas onde foi adicionado 10 ml de ácido nítrico. O programa de temperatura consistiu em uma rampa de aquecimento com o objetivo de alcançar 175 °C em cinco minutos e então mantimento desta temperatura por mais cinco minutos. Após a digestão, esperou-se o resfriamento do frasco para própria diluição da amostra e análise por ICP-OES.	(GUIMARÃES et al., 2016b)
Pirolise	XRF	Si, Al, Ca, Cl, Na, Fe, Mg, S, K, Ti, P, Ba, Zn, Sr, Cu, Cr, Ni, Br	Após a pirólise induzida por micro-ondas das borras, as amostras carbonizadas foram misturadas com ácido bórico em 1:1 e prensadas em um disco para obter as composições elementares por XRF.	(LIU et al., 2021)

2.3 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRA

O tópico a seguir apresenta algumas das técnicas mais comuns de preparo de amostra, com ênfase nos seus conceitos básicos, vantagens e desvantagens. É importante ressaltar que o método de preparo de amostra está intrinsecamente relacionado com o analito de interesse e o método de análise que será utilizado.

2.3.1 Combustão

Métodos de preparo de amostra por combustão podem ser divididos em duas principais categorias: combustão em recipientes abertos e combustão em recipientes fechados.

A combustão em recipientes abertos é utilizada principalmente para decompor amostras contendo altos níveis de carbono. O método consiste basicamente no aquecimento de até 20 g de amostra contidos por um suporte de quartzo ou platina para temperaturas de aproximadamente 500 °C. Após o aquecimento, os resíduos inorgânicos são dissolvidos em soluções ácidas. Apesar dessa metodologia de preparo de amostra ainda ser amplamente empregada, a digestão pode requerer tempos longos, diminuindo consideravelmente a frequência analítica. Além disso, apresenta um risco relativamente alto de perda de elementos voláteis tornando este sistema inadequado para a determinação de vários elementos, especialmente não metálicos.(DUYCK et al., 2007; MELLO et al., 2012)

Para a combustão em recipientes fechados as três principais técnicas são: Frasco de Schöniger, MIC (combustão iniciada por micro-ondas) e Bomba de combustão.

A técnica de frasco de Schöniger consiste em um frasco modificado onde é possível fazer a adição de uma pequena massa de amostra em uma cesta de platina ou quartzo que fica suspensa sobre uma solução absorvedora. O frasco então é preenchido com O₂ de alta pureza e então a amostra é submetida à combustão por ignição ou incidência de radiação infravermelha. Ao término da digestão a frasco é agitado para melhor absorção dos analitos.(FLORES et al., 2007; MACDONALD, 1961)

De forma similar ao frasco de Schöniger, as bombas de combustão consistem na degradação da amostra em um sistema fechado, na presença de uma solução absorvedora. A principal diferença entre esses métodos é que na bomba de combustão a amostra é contida dentro de uma cápsula com um fio de platina no centro, o qual é responsável pelo processo de

ignição. A principal vantagem das bombas de combustão é a capacidade de reter maiores quantidades de amostra, mas em contrapartida, se trata de uma técnica lenta, que se limita a digestão de uma amostra por vez.(CORTÉS-PEÑA et al., 2002; SOUZA et al., 2002)

Por sua vez, a MIC consiste basicamente na adaptação das duas técnicas mencionadas acima com a utilização de um forno de micro-ondas que promove a ignição da amostra. Esta técnica também utiliza a suspensão da amostra sobre uma solução absorvedora em um recipiente fechado, no caso dessa técnica trata-se de um frasco de quartzo adaptado. A principal vantagem do sistema MIC quando comparado com os demais métodos de combustão que utilizam recipientes fechados é a capacidade da aplicação de uma etapa de refluxo posterior ao processo de combustão, o que promove uma melhor recuperação de analitos.(FLORES et al., 2008; PEREIRA et al., 2008)

2.3.2 Digestão por via úmida

A digestão por via úmida, também chamada de decomposição oxidativa, consiste na degradação de compostos orgânicos e inorgânicos em seus elementos constituintes com o emprego simultâneo de ácidos e aquecimento. Os ácidos minerais mais comumente utilizados são: ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e ácido nítrico, sendo esse último o mais utilizado em função de ser facilmente comercializado em altas purezas e seus produtos de reação serem geralmente nitritos metálicos, que em sua maioria são solúveis em meio aquoso.(SOUSA; CAMPOS; ORLANDO, 2015)

De forma similar aos processos descritos no tópico anterior, a digestão por via úmida pode ocorrer de duas formas: em sistema fechado e em sistema aberto. Apesar das vantagens já mencionadas dos sistemas fechados, a utilização dos sistemas abertos ainda é aplicada para amostras com alto teor de carbono. De forma geral, para o preparo de amostra por essa técnica alíquotas são pesadas e inseridas em frascos específicos em função da forma de aquecimento utilizada. A fonte de aquecimento mais comum para sistemas fechados é o micro-ondas e para sistemas abertos a chapa de aquecimento. Posteriormente as soluções ácidas são adicionadas, podendo conter peróxido de hidrogênio como auxiliar de oxidação, para então o sistema de aquecimento ser acionado. O tempo de digestão é dependente da massa e da complexidade da amostra utilizada. (DOLLIMORE, 1981)

Por fim, apesar da versatilidade da digestão úmida não é um método difundido para preparação de amostras para a cromatografia iônica, principalmente porque amostras

digeridas utilizando esse método não são adequadas para injeção no cromatógrafo. (LIU et al., 2015)

2.3.3 Emulsificação

A alta viscosidade de determinadas amostras como é o caso de petróleo e similares, torna a introdução direta, empregada em certos métodos de análise, complexa ou até inviável. A emulsificação se trata de um processo simples e rápido de preparo de amostra que supera essa desvantagem. (DRESSLER et al., 2003)

Uma emulsão é composta por pelo menos três componentes: um solvente polar (água), uma fase líquida não polar (óleo) e um surfactante, esses sistemas são formados através de processos mecânicos (agitação). O tamanho das gotículas de uma emulsão difere de uma microemulsão, enquanto emulsões são turvas e possuem baixa estabilidade, microemulsões são termodinamicamente estáveis e transparentes. (CHAVES et al., 2008; LUIS BURGUERA et al., 2000)

Uma das principais vantagens desse método de preparo de amostra é o de favorecer a calibração com padrões aquosos (BURGUERA; BURGUERA, 2012). Entretanto, é importante ressaltar que por possuir na matriz, quantidades significativas de material sólido, as borras oleosas estudadas, tornam as técnicas de emulsão inviáveis, além de serem incompatíveis com o método de análise escolhido, cromatografia de íons.

2.3.4 Extração

A extração também chamada de lixiviação consiste em um processo de solubilização de analitos da matriz de uma amostra. A extração é comumente realizada com soluções diluídas de ácidos, bases, agentes complexantes ou polímeros. Adicionalmente, a solubilidade dos analitos são dependentes do tempo de extração e da temperatura empregada.

Uma vantagem das técnicas de extração de preparação de amostras, é a capacidade de utilizar soluções relativamente diluídas e obter extrações seletivas em amostras de matriz complexas. Além disso, promovem a redução do uso de reagentes, especialmente ácidos concentrados que são comumente usados em grandes quantidades em procedimentos como os de digestão por via úmida. (STEVENS; LO; BAIRD, 2007; VOESTE et al., 2006)

A aplicação das técnicas de extração necessita a compatibilização entre a solução extratora, a composição da amostra e a técnica a ser utilizada para determinação. Por exemplo, na cromatografia de íons a extração, muitas vezes, resulta em uma incompatibilidade onde o método de análise requer que as espécies se encontrem na forma iônica. (TJABADI; MKETO, 2019)

2.3.5 Piroidrólise

A decomposição por piroidrólise foi desenvolvida nos anos 40 durante o projeto Manhattan, com o objetivo de obter um procedimento que proporcionasse exatidão e precisão para a determinação do fluoreto que era utilizado para o enriquecimento de urânio, a partir do UF₆.(WARF; CLINE; TEVEBAUGH, 1954)

A piroidrólise consiste na hidrólise de alguns elementos em altas temperaturas, 700 a 1200 °C, na presença de vapor de água. Durante o processo de piroidrólise, os halogênios e enxofre são convertidos aos seus respectivos ácidos voláteis: HCl, HF, HBr, HI e SO₂ e SO₃ no caso do enxofre. Os ácidos voláteis são arrastados pelo vapor de água para a solução absorvedora, que usualmente é composta de, no mínimo, uma base. Nas temperaturas de operação da piroidrólise são formados óxidos e hidróxidos metálicos, entretanto, dada a baixa solubilidade desses compostos, não ocorre a sua condensação ou adsorção na solução absorvedora. Este comportamento se torna uma vantagem para o método, principalmente na determinação de enxofre, uma vez que ocorre a separação do analito da matriz, reduzindo eventuais interferências durante as determinações.(ŠULCEK; POVONDRA; DOLEŽAL, 1977) (PICOLATO et al., 2014)

Conforme apresentado na literatura a utilização de alguns óxidos, entre eles V₂O₅ e WO₃, como aceleradores demonstraram aumento na eficiência de liberação de analito no processo de piroidrólise de diferentes amostras. A metodologia apresentou bons resultados para a análise de halogênios, enxofre e boro, principalmente em matrizes de composição predominantemente inorgânica.(NARDOZZI; LEWIS, 1961) (ŠULCEK; POVONDRA; DOLEŽAL, 1977)

Por fim, aplicação de piroidrólise já foi realizada com sucesso na determinação de diversos analitos em amostras de combustíveis fósseis como carvão e petróleo. (ANTES et al., 2010, 2011; DRESSLER et al., 2003) Mesmo que na literatura não tenha sido reportada a aplicação desse método de preparo de amostra em borras oleosas, considera-se viável a

aplicação dessa metodologia nesse tipo de materiais, uma vez que está se trata de uma matriz relativamente semelhante às citadas anteriormente.

2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Na química analítica a avaliação das propriedades de uma amostra pode se dar de duas formas: qualitativamente onde as informações obtidas são sobre a identidade das espécies atômicas ou moleculares da matéria, ou quantitativamente, onde a informação obtida é a quantidade relativa de um componente ou mais na amostra. Tratando-se de análises quantitativas, propriedades como condutividade, emissão ou absorção de luz, razão massa/carga e fluorescência são utilizadas para a determinação de uma variedade de analitos.(SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018)

Neste tópico serão apresentados os conceitos básicos e as principais vantagens e desvantagens de alguns métodos instrumentais de análise, levando em conta aplicação deles para determinação de enxofre em borras oleosas.

2.4.1 Técnicas eletroanalíticas

Os métodos eletroanalíticos (Potenciometria, voltametria e coulometria) consistem basicamente na avaliação de propriedades elétricas de uma solução contendo o analito em uma célula eletroquímica. Uma das principais vantagens desse tipo de método, em comparação com os demais, é a capacidade de analisar estados de oxidação específicos. Por exemplo estes métodos são capazes de obter as concentrações individuais de Fe^{+2} e Fe^{+3} em uma amostra, enquanto as demais técnicas normalmente informariam somente a concentração total ferro.(SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018) Por outro lado soluções analisadas por métodos eletroanalíticos necessitam estar adequadamente preparadas, a fim de evitar a presença de compostos orgânicos ou eletroativos que possam interferir nas análises o que exige processos exaustivos de preparo de amostra.(MUNOZ et al., 2007) Isso pode justificar a baixa quantidade de trabalhos na literatura que aplicaram esses métodos em matrizes tão complexas quanto as borras oleosas.

2.4.2 Técnicas cromatográficas

A cromatografia de íons (IC) é uma técnica que se torna uma ferramenta analítica extremamente versátil quando combinada com outras técnicas de detecção como, por exemplo, a espectrometria de massa, espectrofotometria, condutimetria etc. A IC separa os componentes de uma mistura através do transporte dos analitos em um eluente (fase móvel) por uma coluna de separação (fase estacionária). Cada íon terá uma determinada afinidade pela fase estacionária, o que resulta nos seus respectivos tempos de retenção (tempo que o analito demora para percorrer toda coluna). (FISCHER, 2006; SPANO et al., 2018)

Para evitar um alto sinal de condutância, que viria a interferir no detector de condutividade foi utilizado colunas supressoras, entre a saída da coluna cromatográfica e o detector. (SMALL; STEVENS; BAUMAN, 1975)

Determinações em amostras aquosas com concentração muito altas de íons ou que possuem resquícios da matriz orgânica, geralmente causam problemas na análise por IC, portanto, é necessário o preparo de amostra adequado principalmente quando se trata das análises de amostras cuja matriz tem características muito complexas. (MONTGOMERY et al., 1998)

Por fim, uma das principais vantagens na aplicação desta técnica em soluções digeridas por piroidrólise é que as soluções absorvedoras utilizadas no método, geralmente possuem pH neutro ou levemente alcalino, o que as torna adequadas para a separação cromatográfica, não sendo necessários ajustes no pH da solução. Adicionalmente esta técnica possui alta seletividade e necessita baixos volumes de amostra, além de ser uma técnica multielementar.(FISCHER, 2006)

2.4.3 Técnicas espectrofotométricas

As técnicas espectrofotométricas de forma geral estão fundamentadas na interação de diferentes formas de radiação eletromagnética com espécies atômicas e moleculares. Cada técnica pode ser diferenciada pelo tipo de radiação com a qual a amostra interage e a forma que essa interação ocorre. Neste tópico serão apresentadas as técnicas espectrofotométricas de análise mais empregadas para análise elementar.(SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018)

2.4.3.1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Através dos princípios da espectrometria de massa atômica o ICP-MS utiliza da razão massa/carga dos analitos para promover sua separação e posterior determinação. A análise por essa técnica envolve as seguintes etapas: atomização, ionização, separação dos íons, e detecção. Com a utilização do plasma indutivamente acoplado a técnica de ICP-MS executa as duas primeiras etapas simultaneamente. Uma vez que os analitos estão ionizados, geralmente através da aplicação de campos elétricos e magnéticos, ocorre a separação em função da razão massa/carga que possibilita a detecção por um multiplicador de elétrons ou copo de Faraday. Dentre as principais vantagens oferecidas por essa técnica estão inclusos os altos limites de detecção, a capacidade de medir razões isotópicas e por se tratar de uma técnica multielementar. Por outro lado, as desvantagens incluem alto custo instrumental e as interferências geradas pela presença de espécies isobáricas e íons poliatômicos e a formação de óxidos e hidróxidos. (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018)

2.4.3.2 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A fonte de ionização e excitação mais utilizada em um espectrômetro de emissão óptica é o plasma indutivamente acoplado. Basicamente o instrumento de ICP OES consiste em um sistema de introdução de amostra, o plasma e o espectrômetro de emissão. Normalmente, a amostra deve estar na forma líquida para ser introduzida no plasma, por um nebulizador que a transforma em um aerossol. Outros sistemas de introdução de amostras que podem ser utilizados são, a técnica de geração de vapor e a vaporização eletrotérmica. (NÖLTE, 2006)

Uma das limitações desta técnica é a necessidade de um preparo de amostra adicional para não-metals principalmente porque, além do alto potencial de ionização destes elementos, as suas linhas de emissão são obtidas em valores inferiores a 200nm faixa de comprimentos de onda onde, o oxigênio, vapor d'água e outros gases podem absorver. (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018)

2.4.3.3 Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (F AAS)

Na técnica de F AAS a atomização ocorre em uma chama formada por uma mistura de um gás combustível e um gás oxidante. A amostra (líquida) é introduzida na forma de um aerossol (gás-líquido) e quando carregada até a chama, ocorrem processos de dessolvatação, vaporização, atomização, ionização e oxidação nas diversas regiões de temperatura da chama.

A região onde ocorre a atomização é a mesma onde ocorre a absorção da radiação proveniente da fonte e deve estar alinhada ao detector onde ocorrerá a incidência e a detecção. (BAYSAL; AKMAN, 2011; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018)

2.4.3.4 Espectrometria de Fluorescência atômica com vapor frio (CV AFS)

Na fluorescência, a transição eletrônica medida ocorre durante a emissão de energia e não na absorção como métodos de AAS. Esta técnica é considerada extremamente sensível para determinação de mercúrio, pois a detecção da energia emitida é feita perpendicularmente ao feixe de luz incidente, sendo mensurado com relação ao sinal de valor zero, o que faz que substâncias gasosas como CO/CO₂, O₂ e N₂ não causem interferência neste método. Trata-se de uma técnica extremamente versátil que emprega baixos ou nenhum preparo de amostra, baixa interferência, além de valores muito baixos de LOD e LOQ, entretanto, a principal desvantagem é que esse método de análise pode ser apenas aplicado para detecção de mercúrio. (LIU et al., 2015; TAKASE et al., 2002)

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia simples, rápida e eficiente para a determinação de enxofre em amostras de borras oleosas por cromatografia de íons após o preparo de amostras por piroidrólise.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar as condições para o preparo de amostra por piroidrólise utilizando otimização multivariada e univariada,
- Avaliar os parâmetros instrumentais para análise das amostras de borra oleosa por cromatografia de íons para a quantificação de S (como SO_4^{2-});
- Determinar os parâmetros de mérito para a metodologia proposta (faixa linear de trabalho, limite de detecção e quantificação, coeficiente de determinação e precisão)
- Verificar a exatidão do método por meio da análise de amostras de referências com concentrações certificadas para S;
- Aplicar o método proposto para determinação de S (como SO_4^{2-}) e, nas condições otimizadas, avaliar a possibilidade da determinação de flúor, cloro e bromo em amostras de borra de oleosa.

4 METODOLOGIA

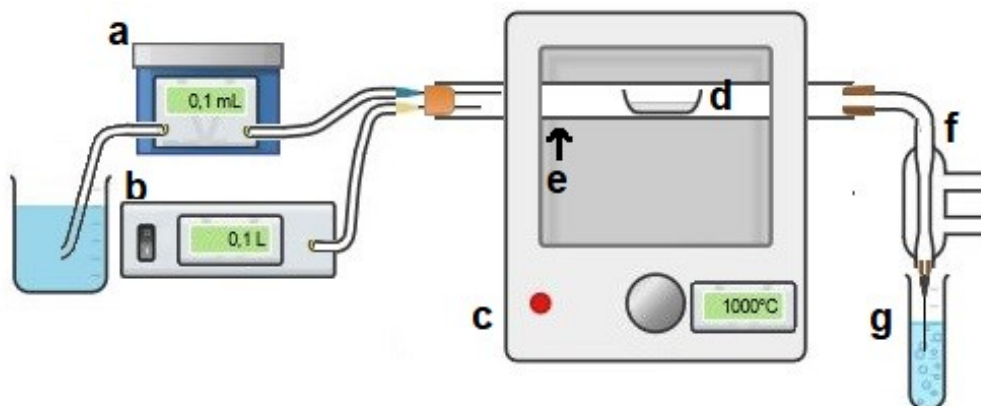
4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A água utilizada foi obtida em sistema Milli-Q (Millipore, EUA) a uma resistividade de 18,2 M Ω cm. As amostras foram pesadas em uma balança analítica modelo M254Ai (Bel Engeneering, Itália). Para a moagem das amostras foi utilizado um pilão de ágata seguido de uma peneiragem com uma *mesh* de 250 μ m.

Todas as análises foram realizadas em um cromatógrafo de íons modelo 761 Compact IC (Metrohm, Suíça) com um sistema de supressão química, o sinal foi obtido por meio de um detector de condutividade. O cromatógrafo conta com uma coluna cromatográfica modelo Metrosep A Supp 5 – 150/4,0 mm (Metrohm, Suíça) e uma pré-coluna modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard (Metrohm, Suíça), a coluna possui uma fase estacionária de álcool polivinílico com grupos de amônia quaternária.

O sistema de piroidrólise foi construído com uma mufla modelo R1800 (EDG, Brasil), uma bomba de ar modelo U-2800 (Boyu, China), uma bomba peristáltica IPC 4 (Ismatec, Alemanha) e um tubo de quartzo (Aquartzo, Brasil) além de contar com rolhas de silicone, um condensador e uma bomba de aquário para resfriamento. Adicionalmente foram utilizadas navículas de alumina para introduzir a amostra no reator. Na Figura 2 está representado através de um diagrama, a configuração na qual o sistema de piroidrólise utilizado no estudo foi montado.

Figura 2 Diagrama do Sistema de piroidrólise utilizado. a) Bomba peristáltica; b) bomba de ar; c) mufla; d) Navícula de alumina; e) tubo de quartzo; f) condensador; g) solução absorvedora. O sistema montado e operante ocupa um espaço de aproximadamente 0,6 m por 0,3 m e possui uma altura de 0,6 m. As dimensões da navícula utilizadas foram 6 cm de comprimento, 1 cm de largura e 1 cm de altura.



Fonte: Autor

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes utilizados no estudo foram de grau analítico de pureza e estão listados a seguir: Padrões de F^- e Br^- (IsoSol, Brasil) e padrões de SO_4^{2-} e Cl^- (SpecSol, Brasil) foram utilizados para obter a curva de calibração, carbonato de sódio (Na_2CO_3) (CRQ, Brasil) e bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) (Merck, Alemanha) foram utilizados para preparo da fase móvel e de soluções absorvedoras, as quais também foram preparadas com hidróxido de sódio ($NaOH$) (Merck, Alemanha) e soluções de amônia (NH_3) (Merck, Alemanha). Todas as soluções absorvedoras também tiveram em sua composição peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Neon, Brasil), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Vetec, Brasil) foi utilizado para preparo da solução de limpeza da supressora e pentóxido de vanádio (V_2O_5) (Merck, Alemanha) foi utilizado como modificador.

4.3 AMOSTRAS UTILIZADAS

Todas as amostras utilizadas neste estudo são borras oleosas de origem da indústria petroquímica. Foram analisadas onze amostras, as quais possuíam uma característica mais similar a um solo. As amostras selecionadas possuem coloração que varia de preto a marrom escuro. Todas as borras foram previamente homogeneizadas antes de serem moídas para, em seguida, serem peneiradas em uma *mesh* de 250 μm e armazenadas em tubos tipo *falcon* devidamente rotulados. É importante ressaltar que para todas as otimizações foi utilizada uma amostra constituída a partir alíquotas iguais das onze amostras selecionadas para o estudo.

4.4 DECOMPOSIÇÃO POR PIROIDRÓLISE

As amostras foram submetidas a uma decomposição por piroidrólise, o processo consiste na introdução de uma navícula de alumina contendo a amostra previamente pesada (50 a 250 mg) em um reator de quartzo já aquecido (600 – 1000 °C), os sistemas de bombeamento de água (0 a 0,5 mL min^{-1}) e ar (0 a 5 L min^{-1}) são ligados forçando assim o vapor de água passar pela amostra, carregando os analitos para um tubo tipo Falcon contendo 10 mL de solução absorvedora que contém uma base e peróxido de hidrogênio. As otimizações dos parâmetros mencionados acima visaram a maior concentração de analito retido na solução absorvedora. Ao final de cada amostra, a navícula de alumina é retirada de

dentro do reator e o sistema é ligado por 10 minutos sem conter amostra para a limpeza do reator de quartzo e da coluna de condensação. Nos experimentos realizados previamente à otimização da solução absorvedora utilizou-se uma solução composta por NH_3 (150 mmol L^{-1}) e H_2O_2 (500 mmol L^{-1}). O processo de otimização da piroidrólise foi realizado em sequência conforme as etapas que serão descritas a seguir.

Otimização da temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura, todos os outros parâmetros foram fixados e os experimentos foram conduzidos em triplicata utilizando 250 mg de amostra decompostas por 30 minutos, vazão de ar de $0,1 \text{ L min}^{-1}$ e de água a $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ sem adição de acelerador. As temperaturas avaliadas foram 600, 700, 800, 900 e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Otimização do tempo e da massa

Para avaliar o efeito do tempo de digestão e da massa de amostra foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central conforme apresentado na Tabela 2 e complementado na Tabela 3. As demais variáveis foram fixadas de modo que a temperatura do reator foi ajustada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, a vazão de ar de $0,1 \text{ L min}^{-1}$ e de água a $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ e todos os ensaios foram realizados sem adição de acelerador.

Tabela 2 Variáveis independentes e níveis avaliados no planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central para tempo de reação e massa de amostra, utilizados na piroidrólise.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Tempo de reação (min)	10	20	30
Massa de amostra (g)	50	150	250

Tabela 3 Matriz do planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central para tempo de reação e massa de amostra, utilizados na piroidrólise.

Experimento	Massa (g)	Tempo (min)	Reposta [S] mg g^{-1}
1	250 (+1)	30 (+1)	62,3
2	250 (+1)	10 (-1)	66,5
3	50 (-1)	30 (+1)	50,7
4	50 (-1)	10 (-1)	42,3
5	150 (0)	20 (0)	55,2
6	150 (0)	20 (0)	54
7	150 (0)	20 (0)	53,5

Otimização da vazão de ar

Para avaliação do efeito da vazão de ar os experimentos foram conduzidos utilizando-se 250 mg de amostra digeridas por 10 minutos no reator a 1000 °C (melhor condição de temperatura de etapa anterior), vazão de água de 0,1 mL min^{-1} e sem adição de acelerador. Foram testadas as condições: sem vazão de ar e nas vazões de 0,1, 0,3 e 0,5 L min^{-1} .

Otimização da vazão de água

Os experimentos de otimização da vazão de água foram realizados nas mesmas condições da otimização da vazão de ar, excluindo a vazão de ar que para esse experimento foi fixada em 0,3 L min^{-1} e a vazão de água que foi avaliada nos valores de 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 mL min^{-1} .

Otimização da composição solução absorvedora

Para avaliar o efeito do tipo e composição da solução absorvedora foram utilizados três planejamentos fatoriais 2^2 com triplicata de ponto central, um para cada base analisada conforme apresentado nas Tabela 4 e Tabela 5. As demais variáveis foram fixadas em 250 mg

de amostras adicionadas no reator a 1000 °C por 10 minutos, vazão de ar de 0,3 L min⁻¹ e de água a 0,1 mL min⁻¹ sem adição de acelerador.

Tabela 4 Variáveis independentes e níveis avaliados no planejamento fatorial 2² com triplicata de ponto central para avaliação da composição das soluções absorvedoras

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração de base mmol L ⁻¹	50	125	200
Concentração de H ₂ O ₂ mmol L ⁻¹	50	275	500

Tabela 5 Matriz do planejamento fatorial 2² com triplicata de ponto central para otimização da composição solução absorvedora.

Experimento	[base] mmol L ⁻¹	[H ₂ O ₂] mmol L ⁻¹	Resposta de [S] para NH ₃	Resposta de [S] para NaOH	Resposta de [S] para tampão
1	200 (+1)	500 (+1)	28,3	30,9	33,6
2	200 (+1)	50 (-1)	31,4	32,8	37,6
3	50 (-1)	500 (+1)	27,4	30,5	36,4
4	50 (-1)	50 (-1)	27,0	23,5	28,4
5	125 (0)	275 (0)	29,9	30,9	32,3
6	125 (0)	275 (0)	29,2	30,1	33,1
7	125 (0)	275 (0)	30,0	31,3	30,8

Otimização da utilização de acelerador

Para a avaliar o efeito do acelerador pentóxido de vanádio (V₂O₅) as demais variáveis foram fixadas em 200 mg de amostras adicionadas no reator a 1000 °C por 10

minutos, vazão de ar de $0,3 \text{ L min}^{-1}$ e de água a $0,1 \text{ mL min}^{-1}$, utilizando uma solução absorvedora de tampão bicarbonato (200 mmol L^{-1} da base e 50 mmol L^{-1} de H_2O_2). O estudo foi feito com a adição de massas de 0, 50, 100, 200 e 400 mg do acelerador.

4.5 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Após a piroidrólise da amostra a solução extratora é primeiramente filtrada com um filtro de seringa 25 mm para ser adequadamente diluída (normalmente em torno de 100 vezes) em seguida $20 \mu\text{L}$ são injetados no cromatógrafo onde uma fase móvel composta de $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaHCO_3 (especificada pelo fabricante) e bombeada entre $0,6$ e $0,9 \text{ mL min}^{-1}$, a corrida cromatográfica dura de 14 a 20 min. A partir dos padrões de F^- , Br^- , SO_4^{2-} e Cl^- um padrão multielementar de 100 mg L^{-1} foi feito a partir da sua diluição, foram obtidas soluções de calibração em uma faixa de concentração entre $0,025$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$.

5 RESULTADO E DISCUSSÕES

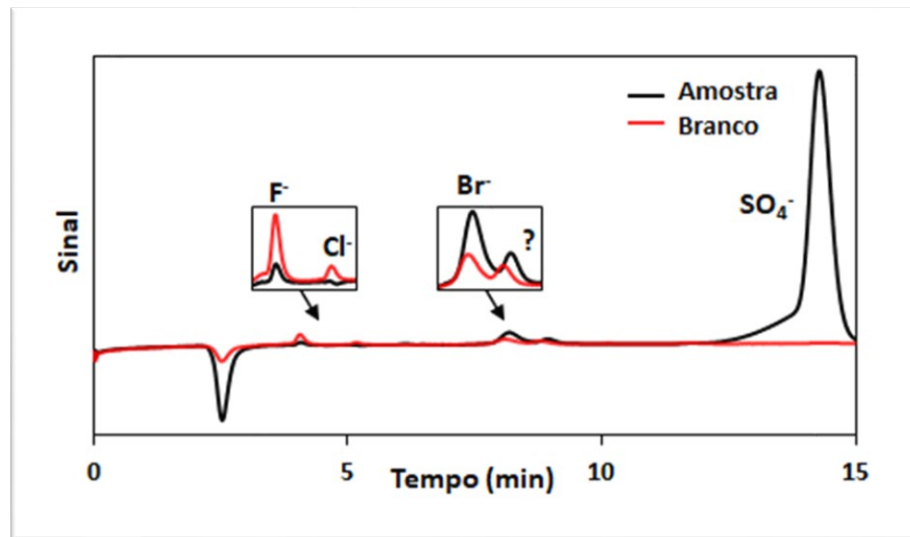
5.1 ENSAIOS PRELIMINARES PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE

Foram realizados ensaios preliminares para determinar a presença de analitos na borra oleosa. Sendo assim, foram utilizadas as condições de uso da piroidrólise que tinham sido testadas pelo grupo de pesquisa no desenvolvimento um projeto com cascalho de perfuração. Para estes ensaios preliminares com a borra oleosa as condições de piroidrólise utilizadas foram: 200 mg de amostra no reator por 30 minutos que foi mantido a 1000 °C, com 10 mL de solução extratora composta de NH₃ e H₂O₂ (100 mmol L⁻¹ e 500 mmol L⁻¹ respectivamente), utilizando uma vazão de água de 0,1 mL min⁻¹ e de 0,1 L min⁻¹ de ar e sem a utilização de aceleradores. A seguir as amostras foram conduzidas para a análise cromatográfica. No cromatógrafo, foi utilizada a fase móvel especificada pelo fabricante com uma vazão de 0,8 mL min⁻¹.

Adicionalmente, foi confeccionada uma solução de padrão multielementar contendo concentrações iguais dos íons determinados na etapa anterior, a qual foi analisada nas mesmas condições experimentais utilizadas na análise das amostras de borra. A identificação dos picos cromatográficos na amostra foi feita através da comparação com o tempo de retenção dos íons no cromatograma do padrão.

Uma vez que o comportamento das três amostras testadas (BO 3, BO 4 e BO 11) foram similares, na Figura 3 é apresentado o resultado da amostra BO 3 que sumariza as observações feitas nesse ensaio. Como pode ser observado, comparando os picos cromatográficos da amostra BO 3 com o branco como está representado na Figura 3, observa-se que os sinais obtidos para fluoreto, cloreto e brometo obtiveram valores similares ou inferiores aos obtidos para o branco. Uma vez que o limite de detecção é calculado através da média do valor de dez sinais do respectivo analito no branco multiplicado por três, constatou-se que para as três amostras avaliadas nessas condições não foi possível detectar a presença destes analitos. Esse mesmo comportamento foi, posteriormente, observado em todas as amostras de borra oleosa. Mesmo nas condições otimizadas a concentração de F⁻, Cl⁻ e Br⁻ se encontravam em concentrações inferiores aos respectivos LODs.

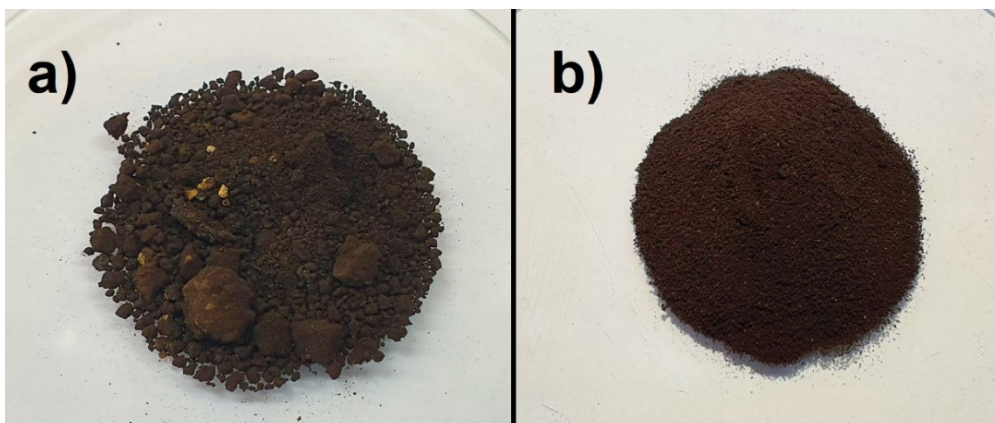
Figura 3 - Cromatogramas obtidos para amostra BO 3 (preto) e para o branco (vermelho) nos estudos preliminares para a determinação de flúor, cloro, bromo e enxofre em borras oleosas.



Fonte: Autor

É importante ressaltar, que as análises iniciais da borra oleosa apresentaram um alto desvio padrão devido à baixa homogeneidade e granulometria dispersa da amostra. Este comportamento fez necessário adotar um processo de preparo de amostra que utilizou moagem e posterior peneiramento (Figura 4). Após submeter as amostras a estes procedimentos elas foram novamente analisadas, para permitir uma comparação entre elas. Foram obtidos resultados mais consistentes e com menores valores de desvio padrão nas amostras tratadas quando comparadas as sem tratamento como mostra Tabela 6. Este comportamento pode estar associado a uma melhor homogeneidade da amostra.

Figura 4 - Fotografia das amostras tratadas (b) e não tratadas (a) com moagem e peneiramento.



Fonte: Autor.

Tabela 6 - Resultados obtidos para determinação de enxofre após decomposição por piroidrólise, das amostras com e sem tratamentos de moagem e peneiramento.

Amostra	[S] mg/g sem tratamento	[S] mg/g com Tratamento
BO 3	28,7 ± 6,5	20,5 ± 1,6
BO 4	25,1 ± 8,4	26,8 ± 2,9
BO 11	41,3 ± 10,2	53,1 ± 3,4

Fonte: Autor

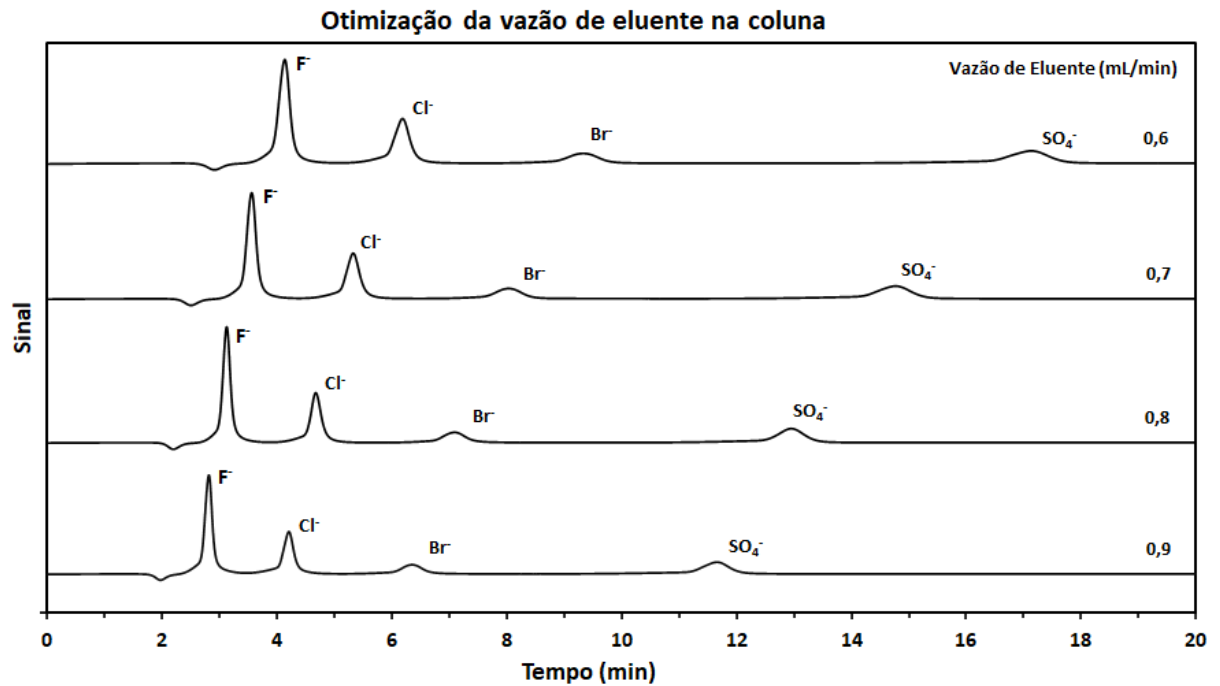
5.2 OTIMIZAÇÕES DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO CROMATÓGRAFO

5.2.1 Vazão do eluente

De acordo com os cromatogramas obtidos para diferentes vazões de fase móvel como mostra a Figura 5, foram obtidos os seguintes tempos de retenção (t_R) de todos analitos, para sulfato na medida que aumentava a concentração: 1028 segundos em 0,6 mL min⁻¹; 886 segundos em 0,7 mL min⁻¹; 774 segundos em 0,8 mL min⁻¹; 700 segundos em 0,9 mL min⁻¹;

Dada a condição final do trabalho, onde se optou somente pela análise de enxofre, a vazão de 0,8 mL min⁻¹ foi selecionada para a continuação do desenvolvimento experimental devido as razões discutidas a seguir. Quando se utilizou a vazão de 0,9 mL min⁻¹ a pressão na coluna ficou em torno de 14,4 a 14,7 Mpa, o que é muito próximo ao valor limite da coluna de 15 Mpa. Por outro lado, enquanto utilizou-se a vazão 0,8 mL min⁻¹ a pressão atingiu valores entre 11,2-11,5 Mpa. Neste sentido, visando não sobrecarregar a coluna, e levando em consideração que a utilização da vazão de 0,9 mL min⁻¹ promoveu a redução de somente 1 minuto de tempo de corrida cromatográfica, optou-se por utilizar a vazão de 0,8 mL min⁻¹. Também é importante ressaltar que levando em consideração que nas amostras de borra analisadas, não foi identificada a presença de flúor, cloro e bromo em quantidades quantificáveis, foi possível desconsiderar a redução na resolução dos dois primeiros picos (fluoreto e cloreto), gerada pela alteração da vazão de 0,7 mL min⁻¹ para 0,8 mL min⁻¹.

Figura 5 - Cromatogramas obtidos a partir de um padrão multielementar de íons fluoreto, cloreto, brometo e sulfato com vazões de eluente variando entre 0,6 e 0,9 mL min⁻¹.



Fonte: Autor

5.3 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE PIRODRÓLISE

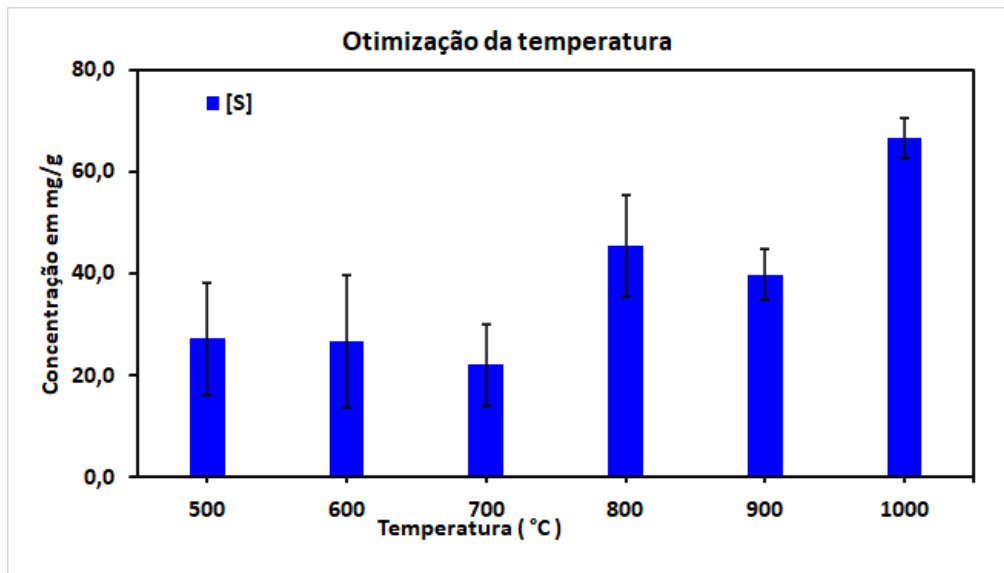
5.3.1 Temperatura

A influência da temperatura na decomposição da borra foi avaliada variando-se a temperatura de 500 a 1000 °C. A Figura 6 apresenta a variação da concentração de enxofre (obtidos por meio da medição do SO_4^{2-}) e seus respectivos desvios padrões em função da temperatura. Observa-se que, no experimento que utilizou a temperatura de 1000 °C ocorreu um aumento significativo na concentração de enxofre, acompanhado de uma redução do desvio padrão quando comparado aos resultados obtidos nas demais temperaturas testadas o que levou a seleção dessa temperatura. Por outro lado, seria importante avaliar se, em temperaturas superiores a 1000 °C, pode vir a ocorrer uma maior liberação do analito, entretanto esses testes não foram realizados em virtude das limitações do instrumental do forno mufla utilizado para piroidrólise. Mesmo assim, cabe ressaltar que para todos CRMs

analisados foram obtidos bons valores de recuperação indicando a eficiência do procedimento.

Observa-se também, que em temperaturas inferiores a 1000°C, ocorreram menores reduções de massa na amostra posteriormente à decomposição e a presença de material na saída do reator. Este comportamento é um indicativo de que a decomposição ocorreu de forma ineficiente o que pode justificar os valores reduzidos de concentração do analito observados nos experimentos conduzidos a temperaturas inferiores a 1000°C.

Figura 6 - Concentração de enxofre obtida para as amostras em função da temperatura no reator utilizando como condições experimentais: 250 mg de amostra digeridas por 30 minutos, a vazão de ar a 0,1 L min⁻¹ e de água a 0,1 mL min⁻¹. Obs.: Cada coluna apresenta a média de três replicatas e as respectivas barras de erro são o desvio padrão.



Fonte: Autor

5.3.2 Massa de amostra e tempo de reação

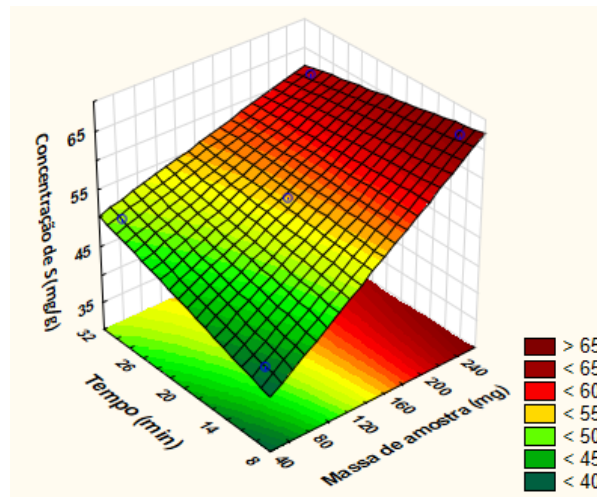
A massa de amostra e o tempo de reação (tempo que a navícula contendo a amostra reside no reator) são importantes parâmetros para utilização em um processo de decomposição por piroidrólise e devem ser devidamente otimizados.

Com as informações obtidas a partir da superfície de resposta (planejamento fatorial 2² com triplicata do ponto central - Figura 7) e da correspondente análise de variância (ANOVA- Tabela 7), é possível concluir que existe uma correlação entre a massa de amostra

e a concentração de enxofre. Por outro lado, observou-se que o tempo de reação não teve efeito significativo sobre o a concentração de enxofre.

A partir da análise fatorial foi possível determinar que o tempo de residência da amostra no reator de 10 minutos e utilizando uma massa de amostra de 250 mg foram obtidas as condições experimentais de melhor resposta, sendo assim escolhidas para as subseqüentes etapas do estudo. Deve-se ressaltar que, com as dimensões do tubo de quartzo e da navícula de alumina, 250 mg é a quantidade máxima de amostra que pode ser decomposta.

Figura 7 - Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2 com triplicata do ponto central da concentração de enxofre (variável dependente) em função de tempo de reação (min) e massa de amostra (mg) (variáveis independentes)



Fonte: Autor

Na superfície de resposta mostradas na Figura 7, as regiões vermelhas são adequadas, maximizando os valores de concentração de enxofre (variável dependente), enquanto as regiões em verde indicam condições não adequadas ao experimento. Observa-se que na medida que a massa de amostra aumenta ocorre um aumento da concentração de enxofre o que corrobora os resultados da análise de variância onde esta variável se mostrou significativa ($p=0,002374$), mostrando a importância desse parâmetro para a pirólise. Por outro lado, o tempo não tenha tido efeito significativo, a interação entre massa e tempo teve um efeito significativo conforme observado na superfície de resposta. Assim observa-se na superfície que as maiores concentrações de enxofre foram obtidas quando se utilizou a maior massa (nível +1) e o menor tempo (nível -1).

Tabela 7 - Resultados de análise de variância para o planejamento fatorial 2^2 com triplicata de ponto central para avaliação do efeito da massa de amostra e tempo de reação sobre a concentração de enxofre.

Fator	SS	df	MS	F	p
Massa de amostra (mg)	320,4100	1	320,4100	419,7511	0,002374
Tempo (min)	4,4100	1	4,4100	5,7773	0,138118
1*2	39,6900	1	39,6900	51,9956	0,018695
Falta de ajuste	2,5376	1	2,5376	3,3244	0,209829
Erro puro	1,5267	2	1,5267		
SS total	368,5743	6	368,5743		

SS- Soma quadrática; df- Graus de liberdade; MS- média quadrática; F- Valor F; p- Valor de p.

Fonte: Autor

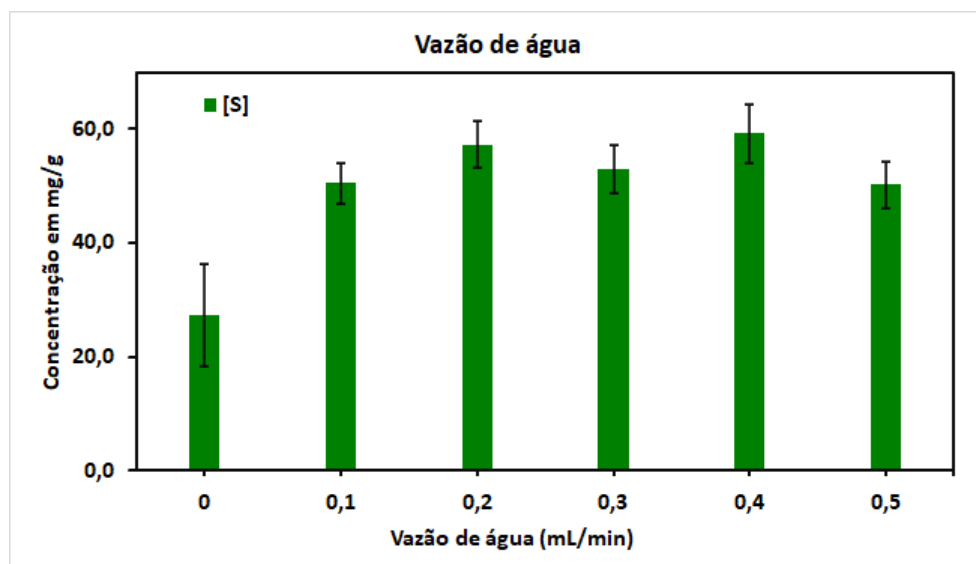
Cabe ressaltar que o modelo não mostrou falta de ajuste, indicando que o modelo descreveu adequadamente os resultados obtidos experimentalmente (Tabela 7). Assim, as condições de compromisso selecionadas através deste estudo para a degradação das amostras de borra oleosa por pirólise foram: massa de 250 mg e tempo de reação de 10 min.

5.3.3 Influência da vazão da água e da vazão de ar no reator

As influências da vazão de ar e vazão de água no reator sobre a concentração de enxofre nas amostras foram avaliadas e os resultados obtidos para ambos os ensaios foram analisados através da ANOVA (teste de comparação múltipla Tukey-Kramer), utilizando um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Para os ensaios realizados com a finalidade de otimizar a vazão de água (controlada por uma bomba peristáltica) os resultados obtidos indicaram, conforme apresentado na Figura 8, que o único valor de concentração de enxofre que difere dos demais, foi obtido quando não se utilizou vazão de água no sistema. Através da comparação de Turkey-Kramer observou-se que as demais vazões não diferiram entre si significativamente. Dessa forma, o valor com menor vazão, $0,1 \text{ mL min}^{-1}$, acabou sendo selecionado para os demais experimentos em função de resultar em uma menor alteração de volume da solução extratora.

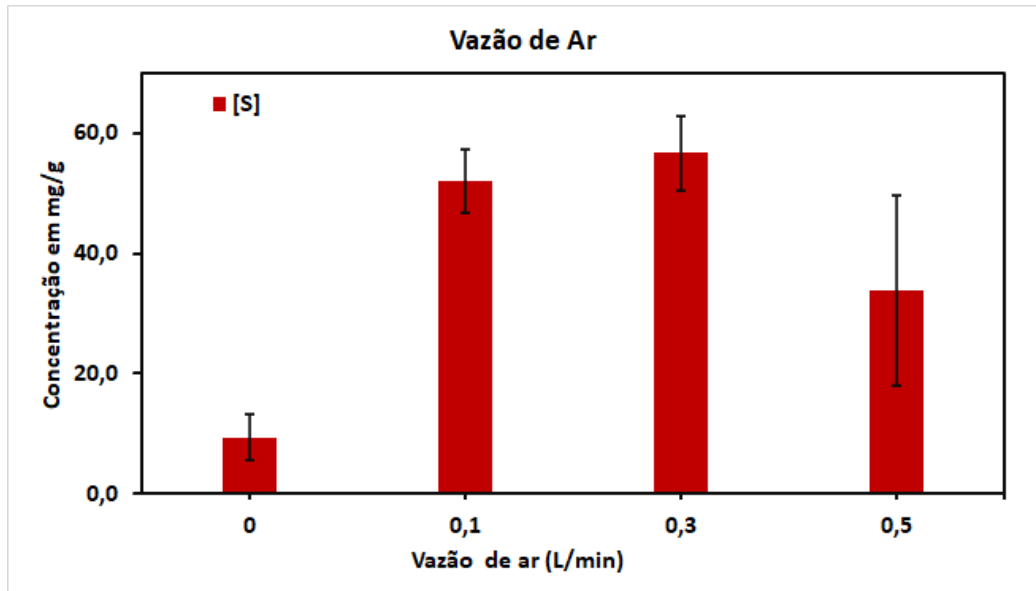
Figura 8 - Concentração de enxofre obtida para as amostras em função da vazão de água no reator utilizando como condições experimentais: 250 mg de amostra digeridas por 10 minutos a 1000 °C utilizando vazão de ar a 0,3 L min⁻¹. Obs.: Cada coluna apresenta a média de três replicatas e as respectivas barras de erro são o desvio padrão.



Fonte: Autor

Durante os procedimentos experimentais da etapa de piroidrólise, foi possível observar que, na ausência de vazão de ar o sistema não consegue forçar a passagem do vapor de água contendo os analitos pela solução absorvedora, o que justifica a drástica redução de concentração de enxofre observada nesse experimento. A avaliação estatística realizada demonstrou que o único valor de concentração de enxofre que difere dos obtidos nos demais ensaios ocorreu quando não se utilizou fluxo de ar (Vazão de 0 L min⁻¹). Embora não se observou diferença significativa da concentração de enxofre nas vazões de 0,1 e 0,3 L min⁻¹ quando comparadas a vazão de 0,5 L min⁻¹ essa foi descartada em função de que, nesta condição de análise, ocorria o arraste da amostra para fora das navículas (dentro do reator), além de promover a perda de solução absorvedora devido ao intenso borbulhamento. Por outro lado, a utilização da vazão de ar de 0,1 L min⁻¹, por ser muito baixa, se mostrou incapaz de manter um fluxo de ar constante, tornando necessários cuidados adicionais com o posicionamento do final da coluna de condensação, de modo que o borbulhamento na solução absorvedora ocorresse de forma adequada. Assim, a vazão de ar de 0,3 L min⁻¹, que não apresentou diferença significativa das demais vazões testadas (0,1 e 0,5 L min⁻¹) e que não apresentou as dificuldades experimentais acima descritas, foi selecionada para os demais experimentos (Figura 9).

Figura 9 - Concentração de enxofre em função da vazão de ar obtida utilizando como condições experimentais: 250 mg de amostra digeridas por 10 minutos a 1000 °C utilizando vazão de ar a 0,3 L min⁻¹. Obs.: Cada coluna apresenta a média de três replicatas e as respectivas barras de erro são o desvio padrão.



Fonte: Autor

5.3.4 Utilização de V₂O₅ como acelerador

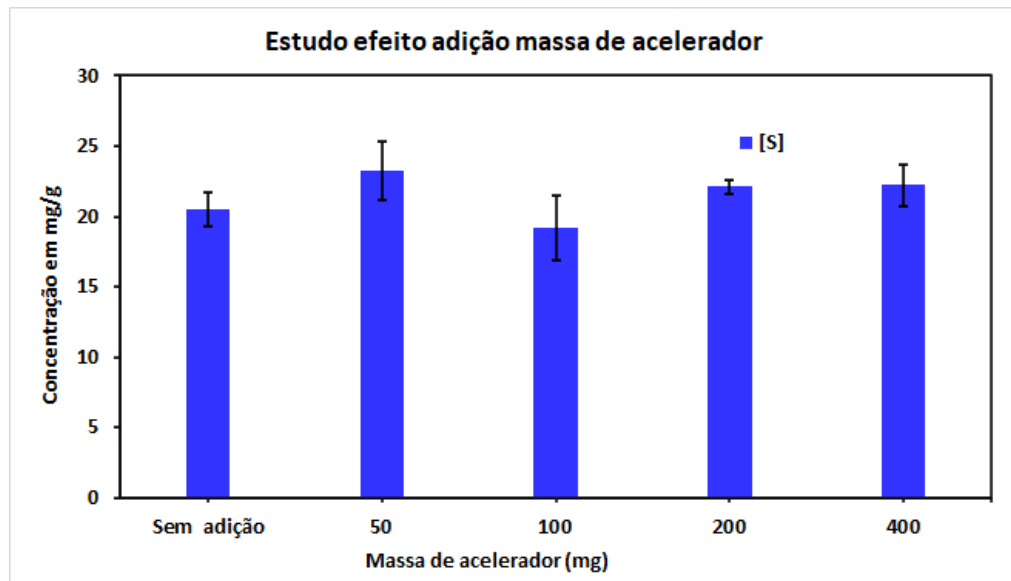
Nos ensaios discutidos neste tópico, avaliou-se o efeito da presença de acelerador através das adições de 25 a 200% (m/m) de óxido de vanádio (V₂O₅) em 200 mg de amostra. A massa de amostra utilizada nestes ensaios foi reduzida, em relação aos ensaios anteriores, para permitir a adição do modificador em função de ter um limite de massa nas navículas do sistema reacional.

Outro aspecto experimental a ser considerado é que a presença de óxido de vanádio dentro do reator acelera o processo de deterioração do tubo de quartzo que retém a navícula com a amostra. Assim, um tubo de quartzo que em média poderia ser usado na decomposição de 100 amostras, com o uso de modificador permite somente sua utilização em 30 amostras, aproximadamente.

Avaliando o efeito da adição de acelerador sobre a concentração de enxofre e considerando os resultados obtidos através da ANOVA (teste de comparação múltipla Turkey-Kramer) com um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$) observou-se que nas condições avaliadas apresentadas na Figura 10 (sem acelerador e com 50, 100, 200 e 400 mg

em 200 mg de amostra) não foram observadas diferenças significativas na concentração de enxofre das amostras. Considerando essas informações foi descartada a utilização de modificadores no sistema avaliado.

Figura 10 - Concentração de enxofre em função da concentração de óxido de vanádio (V_2O_5) adicionadas a amostra. utilizando como condições experimentais: 200 mg de amostra mais a respectiva massa de acelerador, digeridas por 10 minutos a 1000 °C com uma vazão de ar de $0,3 \text{ L min}^{-1}$ e $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ de água. Obs.: Cada coluna apresenta a média de três replicatas e as respectivas barras de erro são o desvio padrão.



Fonte: Autor

5.3.5 Solução absorvedora

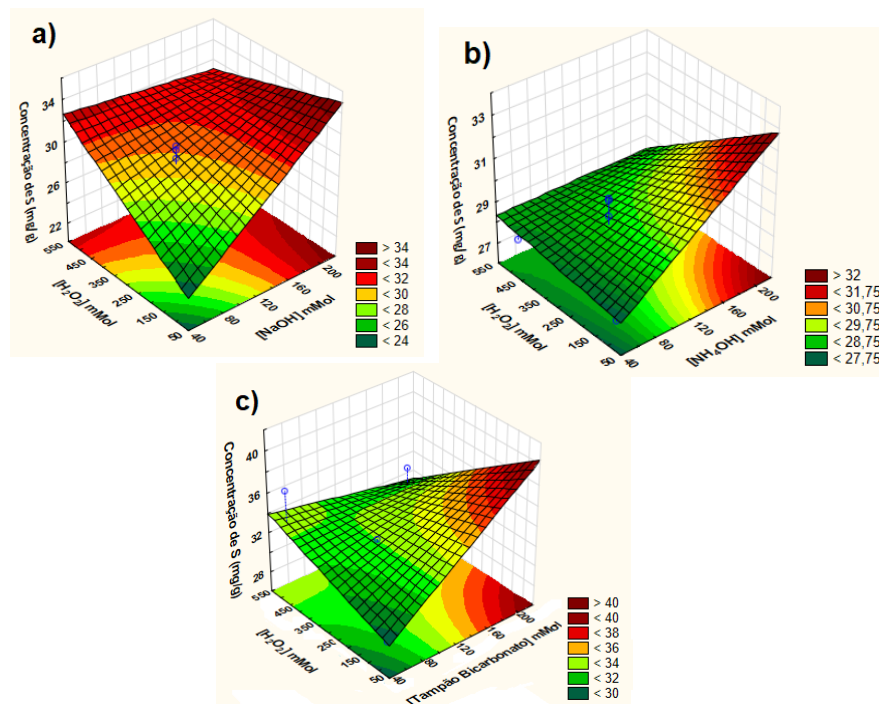
Na literatura é reportado o emprego de soluções absorvedoras, geralmente alcalinas, compostas por NaOH, $Na_2CO_3/NaHCO_3$, NH_3 entre outras bases. É importante levar em consideração na otimização das soluções absorvedoras que também é necessário que ela seja compatível com a determinação por cromatografia iônica. Sendo assim, neste estudo, peróxido de hidrogênio foi adicionado na solução absorvedora com a finalidade de garantir que o enxofre fosse oxidado na forma de sulfato evitando assim a formação de picos duplos no cromatograma.

Neste sentido foram avaliadas três soluções absorvedoras contendo diferentes bases (NaOH, NH_3 e uma solução tampão contendo $NaHCO_3$ e Na_2CO_3), variado a concentração

delas de 50 a 200 mmol L⁻¹ e com concentrações de peróxido de hidrogênio variando de 50 a 500 mmol L⁻¹ cujo resultados na forma de superfície de resposta e tabelas ANOVA são apresentados na Figura 11 e na superfície de resposta mostradas na Figura 7, as regiões vermelhas são adequadas, maximizando os valores de concentração de enxofre (variável dependente), enquanto as regiões em verde indicam condições não adequadas ao experimento. Observa-se que na medida que a concentração de base aumenta ocorre um aumento da concentração de enxofre para todas as soluções avaliadas. Por outro lado, a concentração de H₂O₂, não tem efeito significativo em nenhuma delas. A interação entre base e H₂O₂ teve um efeito significativo para tampão e NaOH. Assim observa-se na superfície que as maiores concentrações de enxofre foram obtidas quando se utilizou a maior concentração de base (nível +1) e o menor concentração de H₂O₂ (nível -1) em todas as soluções absorvedoras.

A melhor condição observada, ou seja, a maior concentração de enxofre obtida para a amostra, foi observada quando se utilizou a solução absorvedora composta de 200 mmol L⁻¹ de tampão bicarbonato e 50 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Além disso, essa solução foi a única das soluções testadas que não apresentou falta de ajuste significativo.

Figura 11 - Superfícies de resposta para planejamento fatorial 2² com triplicata de ponto central para concentração de enxofre em função de diferentes soluções contendo base e peróxido de hidrogênio: a) NaOH (50 a 200 mmol) e H₂O₂ (50 a 500 mmol) b) NH₃ (50 a 200 mmol) e H₂O₂ (50 a 500 mmol) c) Tampão NaHCO₃/Na₂CO₃ (50 a 200 mmol) e H₂O₂ (50 a 500 mmol).



Fonte: Autor

Na superfície de resposta mostrada na Figura 7, as regiões vermelhas são adequadas, maximizando os valores de concentração de enxofre (variável dependente), enquanto as regiões em verde indicam condições não adequadas ao experimento. Observa-se que à medida que a concentração de base aumenta ocorre um aumento da concentração de enxofre para todas as soluções avaliadas. Por outro lado, a concentração de H_2O_2 , não tem efeito significativo em nenhuma delas. A interação entre base e H_2O_2 teve um efeito significativo para tampão e NaOH. Assim, observa-se na superfície que as maiores concentrações de enxofre foram obtidas quando se utilizou a maior concentração de base (nível +1) e o menor concentração de H_2O_2 (nível -1) em todas as soluções absorvedoras.

Tabela 8 - Resultados da análise de variância referentes ao planejamento fatorial para avaliação do efeito de diferentes soluções absorvedoras sobre a concentração de enxofre.

Fator	SS	df	MS	F	p
[Tampão] bicarbonato mMol	12,83333	1	12,83333	26,01351	0,036358
[H2O2] mMol	4,00000	1	4,00000	8,10811	0,104378
1*2	36,00000	1	36,00000	72,97297	0,013428
Falta de ajuste	1,98000	1	1,98000	4,01351	0,183045
Erro puro	0,98667	2	0,49333		
SS total	55,80000	6			

Fator	SS	df	MS	F	p
[NaOH] mMol	19,04424	1	19,04424	51,01136	0,019045
[H2O2] mMol	6,50250	1	6,50250	17,41741	0,052899
1*2	19,80250	1	19,80250	53,04241	0,018336
Falta de ajuste	7,56409	1	7,56409	20,26096	0,045979
Erro puro	0,74667	2	0,37333		
SS total	53,66000	6			

Fator	SS	df	MS	F	p
[NH4OH] mMol	5,11247	1	5,112468	26,90772	0,035213
[H2O2] mMol	1,82250	1	1,822500	9,59211	0,090347
1*2	3,06250	1	3,062500	16,11842	0,056806
Falta de ajuste	4,27682	1	4,276818	22,50957	0,041669
Erro puro	0,38000	2	0,190000		
SS total	14,65429	6			

SS- Soma quadrática; df- Graus de liberdade; MS- média quadrática; F- Valor F; p- Valor de p.

Fonte: Autor

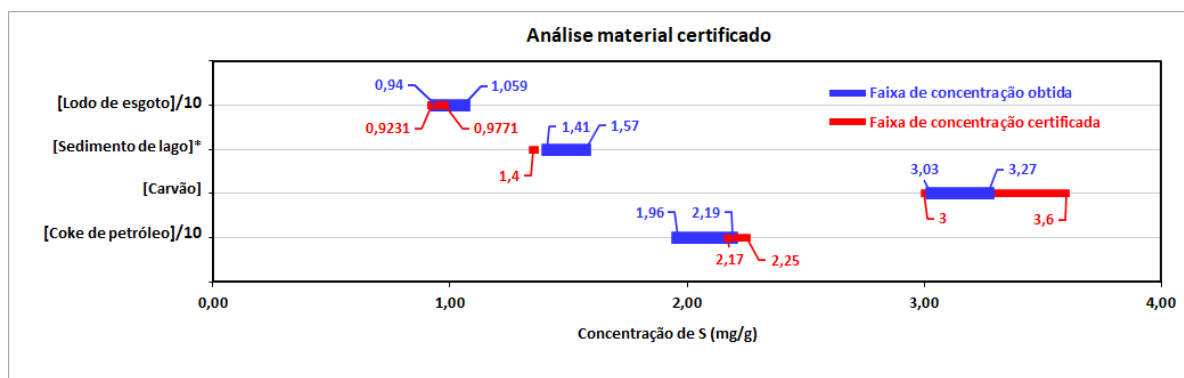
Pode ser observado que o único modelo que não apresentou falta de ajuste foi a solução de tampão, indicando que esta foi a que se ajustou ao modelo matemático proposto. Por fim a composição da solução absorvedora escolhida foi de 200 mmol L⁻¹ da solução tampão (NaHCO₃ e Na₂CO₃) e 50 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, por apresentar o melhor ajuste ao modelo e melhores valores de concentração de enxofre como mostra a Tabela 5.

5.4 APLICAÇÃO ANALÍTICA

5.4.1 Verificação da exatidão e parâmetros de mérito

Em função de não haver amostras certificadas de borra oleosa de petróleo, quatro CRMs que possuíam características físicas semelhantes a esse material foram escolhidas para verificação da exatidão do método proposto: lodo de esgoto, sedimento de lago, carvão e coque de petróleo. A Figura 12 mostra a comparação entre os resultados obtidos para a análise desses CRMs em comparação com seus valores informados na certificação. O teste t-Student (intervalo de confiança de 95%) permitiu observar que não houve diferença significativa nos resultados de concentração de enxofre obtidos para o lodo de esgoto e para o coque de petróleo. Para ambos CRMs, em que o método proposto se mostrou adequado para a determinação de enxofre, foi observado um comportamento similar para a decomposição por piroidrólise quando comparado ao da borra oleosa utilizada na otimização do método. Enquanto o sedimento de lago e o carvão apresentaram uma redução em torno de 99% da massa durante a decomposição, o lodo de esgoto e o coque de petróleo tiveram reduções na faixa 40 a 60%, valores similares aos observados nas borras estudadas, que apresentaram redução de massa entre de 30 e 50%. Outro aspecto importante se refere a que o lodo de esgoto e o coque de petróleo possuem concentração de enxofre dentro da faixa obtida para as borras oleosas. Por fim, todos CRMs apresentaram uma recuperação na faixa de 95% a 105% de enxofre, indicando que o método proposto apresenta uma exatidão na análise de enxofre para as amostras testadas.

Figura 12 - Comparação entre resultados obtidos para enxofre nos CRMs onde as barras em azul representam a faixa de concentração de enxofre obtida pelo método proposto e barras em vermelho representam a faixa de valor nas amostras certificadas, exceto para sedimento de lago que apresenta valor informado.



Fonte: Autor

Os parâmetros de mérito LOD, LOQ, faixa linear de calibração, RSD e coeficiente de determinação (R^2) obtidos para o método proposto estão disponíveis na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros de mérito obtidos para enxofre por meio do SO_4^{2-} , após piroidrólise e determinação por IC

Parâmetro	SO_4^{2-}
Faixa de Calibração (mg L^{-1})	0,025 - 10
LOD (mg g^{-1})	0,03
LOQ (mg g^{-1})	0,10
RSD (%) n=3	1,6 - 10,6
(R^2)	0,9999

Fonte: Autor

Os Valores de LOD e LOQ foram obtidos com base na razão sinal/ruído. Com relação aos valores de RSD que somente foram possíveis de serem calculada para sulfato, todas as amostras apresentaram valores inferiores a 6% com exceção das amostras BO2 e da BO5, as quais apresentaram valores de 10,6 e 10,3 respectivamente. Considerando a complexidade das amostras de borras oleosas conclui-se que os resultados de RSDs obtidos para nove das onze amostras avaliadas é um indicativo de que método desenvolvido apresentou boa precisão.

5.4.2 Aplicação do método em amostras reais de borra oleosa

Onze amostras de borra oleosa provenientes da indústria petroquímica foram submetidas ao método otimizado proposto e todas foram feitas em triplicatas reais, utilizando massas de $0,2500 \pm 0,005$ g.

Por se tratar de uma análise cromatográfica, a amostra deve ser diluída de acordo com o analito presente em maior concentração para que não ocorra a saturação da coluna. Por estar presente em uma quantidade muito alta, o enxofre fez necessário a diluição da amostra, o que reduz a concentração dos demais analitos para valores inferiores aos seus LODs, fazendo com que nenhuma das amostras analisadas apresentassem concentração de flúor, cloro ou bromo quantificáveis nas amostras avaliadas.

Como apresentado na Tabela 10, as amostras apresentaram valores de desvio padrão relativamente baixos e a concentração de enxofre obtida ficou na faixa de 0,5 a 7,5% m/m, considerando valores observados na literatura para concentração de enxofre nesse tipo de amostra, podemos afirmar que desconsiderando a amostra BO 10 todas as demais se enquadram na faixa esperada de até 5% m/m. (HUXTABLE, 1986b; KOMARNISKY; CHRISTOPHERSON; BASU, 2003b)

Tabela 10 - Concentração de enxofre nas amostras de borra oleosa

Amostra	[S] na amostra mg/g
BO 1	25,1 ± 0,4
BO 2	12,6 ± 1,3
BO 3	24,5 ± 1,0
BO 4	31,4 ± 1,4
BO 5	18,7 ± 1,9
BO 6	6,6 ± 0,2
BO 7	12,3 ± 0,5
BO 8	38,8 ± 1,9
BO 9	46,6 ± 1,6
BO 10	75,2 ± 3,6
BO 11	51,2 ± 3,1

Fonte: Autor

6 CONCLUSÃO

O sistema de piroidrólise proposto é uma metodologia relativamente simples de preparação de amostra e pode ser facilmente montado com componentes comumente encontrados em um laboratório de analítica. Seu baixo custo, fácil montagem e eficiência torna o método interessante como ferramenta para o preparo de amostras complexas.

A metodologia de preparo de amostra por piroidrólise demonstrou não fazer necessário o emprego de aceleradores para promover a adequada decomposição de borras oleosas. A aplicação da metodologia otimizada obteve valores de concentração de enxofre nos CRMs concordantes com os valores das amostras certificadas, demonstrando sua exatidão, além de que os baixos RSDs obtidos para as amostras comprovaram a sua precisão.

O método de cromatografia de íons utilizado na análise das amostras permitiu a identificação de 4 picos analíticos (F^- , Cl^- , Br^- e SO_4) em uma corrida de 15 minutos, entretanto na aplicação do método otimizado nas amostras apenas foi possível a quantificação do enxofre como sulfato. O LOD e LOQ obtidos para esse analito foram suficientemente baixos para determinação do mesmo em todas as amostras de borra oleosas avaliadas. É importante ressaltar que a cromatografia de íons é uma técnica multielementar, que pode abranger adicionalmente a determinação de íons flúor, cloro e bromo. Entretanto, pelas limitações impostas pelas relativas baixas concentrações desses três analitos nas borras oleosas avaliadas e por todas as etapas de otimização terem sido realizadas visando a melhora do processo de decomposição para o enxofre, mais estudos precisam ser conduzidos para a aplicação desta metodologia para a análise multielementar nessas amostras.

Por fim, as altas concentrações de enxofre obtidas para as borras oleosas ressaltam a necessidade da análise desse tipo de resíduo para que o tratamento e o descarte sejam feitos de forma adequada, levando em consideração sua composição, a fim de reduzir os impactos ambientais.

7 REFERÊNCIAS

ALFUTAISI, A. et al. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 557–564, 22 mar. 2007a.

ALFUTAISI, A. et al. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 557–564, 22 mar. 2007b.

ANTES, F. G. et al. Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1130–1134, 2010.

ANTES, F. G. et al. Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination. **Anal. Methods**, v. 3, n. 2, p. 288–293, 2011.

BAYSAL, A.; AKMAN, S. A practical method for the determination of sulphur in coal samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 85, n. 5, p. 2662–2665, out. 2011.

BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Analytical applications of emulsions and microemulsions. **Talanta**, v. 96, p. 11–20, jul. 2012.

CAMERA, A. S. et al. Total Mercury Determination in Petroleum Green Coke and Oily Sludge Samples by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2015.

Capacidade de refino e consumo de petróleo por país. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/capacidade-de-refino-e-consumo-de-petroleo-por-pais/>>. Acesso em: 12 jan. 2022.

CHAVES, E. S. et al. Determination of Na and K in biodiesel by flame atomic emission spectrometry and microemulsion sample preparation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 856–861, 2008.

CHEN, G. et al. Nitrogen, sulfur, chlorine containing pollutants releasing characteristics during pyrolysis and combustion of oily sludge. **Fuel**, v. 273, p. 117772, ago. 2020.

CORTÉS-PENÑA, M. A. et al. Determination of chlorine and bromine in automotive shredder residues by oxygen bomb and ion chromatography. **Waste Management &**

Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy, v. 20, n. 3, p. 302–307, 2 jun. 2002.

DAVENPORT, W. G.; KING, M. J. **Sulfuric Acid Manufacture**. [s.l.] Elsevier, 2006.

DOLLIMORE, D. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. **Thermochimica Acta**, v. 43, n. 1, 1981.

DRESSLER, V. L. et al. **Determination of Fluoride in Coal Using Pyrohydrolysis for Analyte Separation**. **J. Braz. Chem. Soc.** [s.l.: s.n.].

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

FISCHER, D. C. H. Fundamentos de cromatografia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, jun. 2006.

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

FLORES, É. M. M. et al. Determination of Halogens in Coal after Digestion Using the Microwave-Induced Combustion Technique. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 6, p. 1865–1870, 15 mar. 2008.

FONSECA, D. S.; BACIC, I. R. **Enxofre**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/7-4-enxofre>>. Acesso em: 19 fev. 2022.

GUIMARÃES, A. K. V. et al. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 265–274, 20 jun. 2016a.

GUIMARÃES, A. K. V. et al. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 265–274, 20 jun. 2016b.

HEIDARZADEH, N.; GITIPOUR, S.; ABDOLI, M. A. Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, v. 28, n. 10, p. 921–927, 11 out. 2010.

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, out. 2013.

HUXTABLE, R. J. **Biochemistry of Sulfur**. Boston, MA: Springer US, 1986a.

HUXTABLE, R. J. **Biochemistry of Sulfur**. Boston, MA: Springer US, 1986b.

JAFARINEJAD, S. Pollutions and Wastes From the Petroleum Industry. In: **Petroleum Waste Treatment and Pollution Control**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 19–83.

JING, G. et al. Pretreatment of oily sludge. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Waste and Resource Management**, v. 165, n. 3, ago. 2012.

JOHNSON, O. A.; AFFAM, A. C. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. **Environmental Engineering Research**, v. 24, n. 2, p. 191–201, 1 out. 2018.

KOMARNISKY, L. A.; CHRISTOPHERSON, R. J.; BASU, T. K. Sulfur: its clinical and toxicologic aspects. **Nutrition**, v. 19, n. 1, p. 54–61, jan. 2003a.

KOMARNISKY, L. A.; CHRISTOPHERSON, R. J.; BASU, T. K. Sulfur: its clinical and toxicologic aspects. **Nutrition**, v. 19, n. 1, p. 54–61, jan. 2003b.

LIN, B. et al. Effects of Temperature and Potassium Compounds on the Transformation Behavior of Sulfur during Pyrolysis of Oily Sludge. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 7, p. 7004–7014, 20 jul. 2017.

LIU, J.-M. et al. Advanced analytical methods and sample preparation for ion chromatography techniques. **RSC Advances**, v. 5, n. 72, p. 58713–58726, 2015.

LIU, Y. et al. Microwave pyrolysis of oily sludge under different control modes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125887, ago. 2021.

LUIS BURGUERA, J. et al. On-line emulsification of lubricating oils in a flow-injection system for chromium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 15, n. 5, p. 549–555, 2000.

MA, Y. et al. Mechanism and Characteristics of Oil Recovery from Oily Sludge by Sodium Lignosulfonate Treatment. **ACS Omega**, v. 6, n. 39, p. 25819–25827, 5 out. 2021.

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

MADANY, I. M.; AKHTER, M. S.; ALI, S. M. Heavy metals analysis in Bahrain refinery sludge. **Nuclear and Chemical Waste Management**, v. 8, n. 2, p. 165–167, jan. 1988.

Maiores produtores mundiais de petróleo em 2020. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/maiores-produtores-mundiais-de-petroleo-em-2020/>>. Acesso em: 12 jan. 2022.

MARÍN, J. A. et al. Bioremediation by Composting of Heavy Oil Refinery Sludge in Semiarid Conditions. **Biodegradation**, v. 17, n. 3, p. 251–261, jun. 2006.

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

MOJAMMAL, A. H. M. et al. Mass balance and behavior of mercury in oil refinery facilities. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, n. 1, p. 145–151, jan. 2019.

MONTGOMERY, R. M. et al. On-line sample preparation techniques for ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 804, n. 1–2, p. 55–62, abr. 1998.

MUNOZ, R. A. A. et al. Electroanalysis of Crude Oil and Petroleum-Based Fuel for Trace Metals: Evaluation of Different Microwave-Assisted Sample Decompositions and Stripping Techniques. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 1, p. 295–302, 1 jan. 2007.

NÖLTE, J. **ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide**. Owingen, Germany: Wiley-Vch, 2006.

PEREIRA, J. S. F. et al. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. **Journal of Chromatography A**, v. 1213, n. 2, p. 249–252, dez. 2008.

PEREIRA, L. et al. Multivariate assessment of extraction conditions for the fractionation analysis of mercury in oily sludge samples using cold vapor atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 34, n. 9, p. 1932–1941, 2019.

PEREIRA, L. S. F. et al. Determination of halogens and sulfur in pitch from crude oil by plasma-based techniques after microwave-induced combustion. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, n. 8, p. 1822–1827, 2015.

PREEDY, V. R.; WATSON, R. R. **Reviews in Food and Nutrition Toxicity, Volume 4**. [s.l.] CRC Press, 2005.

SHIE, J.-L. et al. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 39, n. 1, p. 51–64, ago. 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis 7th Edition**. [s.l.: s.n.].

SMALL, HAMISH.; STEVENS, T. S.; BAUMAN, W. C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 11, p. 1801–1809, 1 set. 1975.

SOUSA, R. A.; CAMPOS, N. S.; ORLANDO, R. **PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ELEMENTAR**. Juiz de fora: [s.n.].

SOUZA, G. B. et al. Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 2195–2201, dez. 2002.

SPANO, N. et al. Free fluoride determination in honey by ion-specific electrode potentiometry: Method assessment, validation and application to real unifloral samples. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 492–500, maio 2018.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. [s.l.] CRC Press, 2006.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2014.

STEVENS, G. W.; LO, T. C.; BAIRD, M. H. I. Extraction, Liquid-Liquid. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

ŠULCEK, Z.; POVONDRA, P.; DOLEŽAL, J. Decomposition procedures in inorganic analysis. **C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 6, n. 3, 1977.

TAKASE, I. et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1132–1144, dez. 2002.

TIAN, Y. et al. Application of oily sludge-derived char for lead and cadmium removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123386, mar. 2020.

TJABADI, E.; MKETO, N. Recent developments for spectrometric, chromatographic and electroanalytical determination of the total sulphur and halogens in various matrices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 207–222, set. 2019.

VOESTE, T. et al. Liquid-Solid Extraction. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

WANG, Y. et al. Analysis of oil content in drying petroleum sludge of tank bottom. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 29, p. 18681–18684, jul. 2017.

WARF, J. C.; CLINE, W. D.; TEVEBAUGH, R. D. Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides. **Analytical Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 342–346, 1 fev. 1954.