

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

Andréia Cardoso Pereira

**Desenvolvimento de procedimento analítico empregando
multicomutação em fluxo para determinação fotométrica de cloreto
em amostras de coque de petróleo**

**São Carlos
2010**

Andréia Cardoso Pereira

**Desenvolvimento de procedimento analítico empregando
multicomutação em fluxo para determinação fotométrica de cloreto
em amostras de coque de petróleo**

**Dissertação apresentada ao
Instituto de Química de São Carlos
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em
Ciências**

**Área de concentração: Química
Analítica**

**Orientador: Prof. Dr. Boaventura
Freire dos Reis**

**São Carlos
2010**

*...tudo sofre, tudo crê, tudo suporta, tudo espera.
O amor jamais acaba...
(1 Co. 13: 7-8)*

Dedico

A Deus

Pela visão, percebi a tua paz e as bênçãos que me foram concedidas.

Demorou mas enxerguei que tua mão me sustenta e me carrega. Senti minha fragilidade ao me confrontar com a grandeza de tuas ações.

Presenciei tua intervenção e descobri que fui instrumento em tuas mãos.

Reconheci e compreendi que o teu amor excede o nosso entendimento.

Vendo o teu amor, chego a ponderar que o nosso preparo e nosso conhecimento não conseguem perceber a sua amplitude.

Percebo, com gratidão, as dádivas com as quais fui agraciada.

Agradeço por manter inabalável minha fé mesmo com a iminência de grandes dificuldades.

Fecho os meus olhos e posso contemplar o teu amor, teu cuidado, teus feitos,

Daí minha gratidão e louvor a Ti, Senhor.

Ao meu amado pai Raimundo

Pelo amor incondicional que sempre dedicou aos seus filhos

Pelo exemplo de vida que nos deixou.

Pai, devo tudo a você

Pai, meu herói
No meu pensamento lembro a sua voz
Pai, deixaste escrito a sua história
Ficou gravado na memória de todos nós

"Pai, que saudade de você..."

Pai, foste um soldado, um guerreiro
Um herói, um lutador
Lutaste pela vida e por nós
Mas não deu, dependeu de Deus
Ele te levou

Pai, sou teu fruto, sou lembrança
Faço parte, sou herança
Que um dia você deixou
E aqui vou seguindo e vou cantando
Porque você é meu exemplo.

Ao meu amado avô Aluizio.

Pra quem tudo era motivo de alegria.

Você que também nos deixou eternas saudades.

"Ninguém ama sem morrer um pouco, mas ninguém é amado sem ressuscitar também, por isso, precisamos dos dois movimentos do amor. Na morte, o empenho que nos prepara como humanos. Na ressurreição a delícia de já poder sentir na carne o surpreendente sabor daquilo que já é eterno" (Pe.Fábio de Melo)

A minha família

"Deus, em sua infinita sabedoria, criou a família, para que nós tivéssemos um lugar de apoio, de encorajamento mútuo, consolo nas horas difíceis. Enfim, um espaço para rir, chorar e sonhar."

*"Amo minha família, cada um de vocês e...
Mesmo distantes, conseguimos manter a chama desse amor
O amor que nos une a cada dia, nos dando força para...
Viver, nos dando força a cada caminhada, pois...
Onde quer que vamos, sabemos que jamais estamos sozinhos. Os
caminhos são diferentes, mas quando precisamos ali estamos nós
Em qualquer situação, acolhendo uns aos outros
Semeando o amor de Deus, e o amor de nossos pais".*

Agradecimentos

Eis que chegou o momento de registrar os meus sinceros agradecimentos. Concretiza-se uma etapa da minha vida marcada por grandes momentos que tornam essa conquista especial, principalmente pelos percalços de ordem pessoal que me atropelaram.

“Se pensar em desistir de um objetivo de vida, lembre-se da luta que foi começar, e não desista.” (autor desconhecido)

Gratidão eterna a DEUS pela vida, por todos os sonhos que plantaste no meu coração e por me dar forças pra lutar em busca destes sonhos.

Agradeço imensamente a minha família, em especial aos meus pais Célia e Raimundo (*in memoriam*) e a minha avó Neusa pelo amor, apoio irrestrito e todos os ensinamentos de vida. Aos meus irmãos Célio, Ricardo, Reynaldo, ao meu sobrinho, o pequeno Pedro Artur, as minhas primas Hillary e Hiellen e minhas tias Selma e Elizabeth. Obrigado pela amizade, carinho, por tudo que passamos, por nossa união e pelo apoio em todos os momentos. **Amo vocês.**

Ao meu incansável orientador Prof. Boaventura Freire dos Reis, agradeço pela oportunidade, pelo apoio em momentos diversos, pelo aprendizado e dedicação prestada durante o desenvolvimento deste trabalho.

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes.” (Cora Coralina).

Ao Jeová, por todo amor, carinho e companheirismo.

A professora Beth, pelo apoio e incentivo.

Agradeço profundamente a Paola, pela acolhida na minha chegada a São Carlos e pela amizade firmada.

Aos meus amigos de Imperatriz, que apesar da distância, o carinho e a solidariedade venceram os quilômetros que nos separam. Agradeço em especial a Cleidinar e Janaína, amigas tão valiosas.

Aos amigos de São Carlos, pelo convívio, solidariedade e amizades compartilhadas especialmente: Evania e Sabrina, sempre tão dedicadas e preocupadas comigo. Com certeza, sem essa cumplicidade a caminhada teria sido mais difícil.

“Nós sempre precisamos de amigos; gente que seja capaz de nos indicar direções; despertar o que temos de melhor e ajudar a retirar os excessos que nos tornam pesados. É bom ter amigos. Eles são pontes que nos fazem chegar a lugares mais distantes de nos mesmos.”

(Pe. Fábio de Melo)

Minha gratidão as amigas “*Bem’s*” Alessandra e Tuanne pela nossa alegre convivência, por todos os momentos divertidos que passamos juntas, nossas longas conversas, nossas aventuras, enfim pela nossa eterna amizade. Obrigado por toda força, apoio e pela presença em momentos tão delicados.

Às vezes a gente só precisa abrir os olhos pra perceber que nós temos pessoas muito preciosas do nosso lado que a gente até então não sabia. Demora o jeito de olhar as pessoas, que você vai descobrir seus amigos de verdade.”

(Pe. Fábio de Melo)

Aos amigos de Piracicaba: Milton (Piauí), Mário Carla e Marcos, Glaucia e Fábio, Marcelo, Milton, Alexssandra e Richard, Dário e Isabella, Rejane, Tati, Iracema, Lidiane as crianças Sophia, Andrey, Giovanne, Felipe, João Pedro e Lucas. Vocês se tornaram presenças constantes em minha vida. Obrigado pelo convívio, pelos momentos de distração, por nossas risadas e acima de tudo pela amizade. Agradeço também por toda força e apoio durante essa trajetória.

Fica aqui também o agradecimento ao Dr. Renê por todo acompanhamento e apoio. A todos aqueles que juntamente com ele se esforçaram e torceram por minha recuperação.

Ao Instituto de Química de São Carlos: Ao programa de Pós-Graduação em Química; as secretárias da Pós-Graduação, Andrea e Sílvia pela atenção e solicitude e as bibliotecárias do IQSC, de forma especial a Bernadete pelo carinho.

Ao CENA, pela infra-estrutura e materiais indispensáveis para realização dos experimentos.

Aos professores Elias A. G. Zagatto, Francisco J. Krug e Maria Fernanda Giné pelo apoio e amizade.

A todos da Química Analítica do CENA, pelo companherismo, pelas amizades, pelo aprendizado mútuo e pelas divertidas confraternizações no café.

As técnicas do laboratório Sheila e Fátima, pela amizade, ensinamentos e por sempre demonstrar disposição em ajudar.

Ao professor Érico Marlon de Moraes Flores (UFSM) e ao Cezar Augusto Bizzi (UFSM) pelas amostras concedidas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Maranhão – FAPEMA e a CAPES, pela concessão da bolsa.

A todos aqueles que, embora não nomeados, me brindaram com seus inestimáveis apoios e por suas presenças afetivas em inesquecíveis momentos, o meu reconhecido e carinhoso muito OBRIGADO!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Petróleo e o processo de refino	17
1.2. Coque de Petróleo	20
1.3. Sais no petróleo e derivados	22
1.4. Coque no Brasil	23
1.5. Análise por injeção em fluxo e Multicomutação	24
1.5.1. Análise em fluxo para determinação de cloreto	29
1.6. Métodos oficiais para determinação de cloro em petróleo e produtos	31
1.7. Determinação de cloreto em coque de petróleo.....	33
2. PARTE EXPERIMENTAL	35
2.1. Reagentes e soluções.....	35
2.2. Amostras	36
2.2.1. Preparo das amostras: Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC).....	36
2.2.2. Procedimento de preparo das amostras de coque de petróleo.....	37
2.3. Equipamentos e Acessórios.....	38
2.4. Metodologia.....	41
2.4.1. Módulos de Análise e procedimento operacional.....	42
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1. Estudos realizados empregando o primeiro módulo de análise.....	46
3.1.1. Efeito do fluido transportador	46
3.1.2. Efeito do tempo de inserção do reagente.....	47
3.1.3. Efeito do tempo de inserção da amostra.....	49
3.1.4. Estudo do comprimento da bobina.....	50

3.1.5. Estudo do número de ciclos de amostragem	51
3.1.6. Aplicação do sistema otimizado: Material de referência certificado	51
3.2. Estudos realizados empregando o segundo módulo de análise	54
3.2.1. Avaliação do volume da amostra	55
3.2.2. Avaliação do volume do reagente	57
3.2.3. Efeito do número de ciclos de amostragem	59
3.2.4. Determinação de cloreto em amostras de coque de petróleo	61
4. CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Ilustração da inserção da amostra no fluxo transportador	25
FIGURA 2. Esquema ilustrativo das etapas do processo FIA.....	26
FIGURA 3. Modelo do processo de amostragem binária.....	28
FIGURA 4. Tipos de amostras processadas em sistemas de análise em fluxo para determinação de cloreto.....	29
FIGURA 5. Diagrama da interface de controle.....	39
FIGURA 6. Vista em corte da cela de fluxo e do acoplamento do LED com o fotodetector.....	40
FIGURA 7. Diagrama do sistema de detecção	41
FIGURA 8. Diagrama do primeiro módulo de análise baseado em multicomutação	42
FIGURA 9. Diagrama do segundo módulo de análise baseado em multicomutação.....	44
FIGURA 10. Efeito do fluido transportador.....	47
FIGURA 11. Efeito do tempo de inserção do reagente	48
FIGURA 12. Curva analítica. Efeito do tempo de inserção do volume de reagente.....	49
FIGURA 13. Efeito do volume da solução de referência sobre a sensibilidade	50
FIGURA 14. Efeito do comprimento da bobina de reação	51
FIGURA 15. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre a sensibilidade.	52
FIGURA 16. Curva analítica obtida com os parâmetros otimizados para o primeiro módulo	53
FIGURA 17. Efeito do tempo de inserção do volume da amostra.....	55
FIGURA 18. Curva analítica. Avaliação do tempo de inserção da amostra.....	56
FIGURA 19. Efeito do tempo de inserção da solução do reagente.....	57
FIGURA 20. Curva analítica. Avaliação do tempo de inserção do reagente.....	58
FIGURA 21. Curvas analíticas. Variação do número de ciclos de amostragem	59

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Características das curvas analíticas. Efeito do fluido transportador.....	47
TABELA 2. Figuras de mérito do primeiro módulo de análise	54
TABELA 3. Características analíticas. Efeito do volume da amostra.	56
TABELA 4. Características analíticas. Efeito do volume do reagente	58
TABELA 5. Características analíticas. Efeito do número de ciclos de amostragem .	60
TABELA 6. Determinação de cloreto em amostras de coque de petróleo.....	61
TABELA 7. Figuras de mérito do segundo módulo de análise	62

RESUMO

Pereira, A. C. **Desenvolvimento de procedimento analítico empregando multicomutação em fluxo para determinação fotométrica de cloreto em amostras de coque de petróleo.**

Neste trabalho foi desenvolvido um procedimento analítico empregando o processo de multicomutação para determinação de íons cloreto com detecção fotométrica para aplicação em amostras de coque de petróleo. O procedimento foi baseado no método espectrofotométrico descrito no Standard Methods, onde a reação entre tiocianato de mercúrio (II) e cloreto leva ao deslocamento dos íons tiocianato e à formação de um complexo de coloração vermelha com o Fe (III), que foi monitorado em 455 nm. Foram construídos dois módulos de análise empregando válvulas solenóide de três vias no primeiro e válvulas de estrangulamento no outro. Com os parâmetros analíticos otimizados para o primeiro módulo, obteve-se uma curva analítica linear para o intervalo de 0,25 a 4,0 mg L⁻¹ de cloreto (R= 0,997), com um limite de detecção de 0,12 mg L⁻¹ (3xbranco/inclinação); RSD de 1,7% (n=15) e uma frequência de amostragem de 50 det h⁻¹. O segundo módulo de análise foi proposto a fim de eliminar a etapa de acidificação das soluções de referência e amostras. Esta etapa era efetuada *off line* para liberar as bolhas formadas na reação. A curva analítica obtida para este módulo foi linear para o intervalo de 0,25 a 6,0 mg L⁻¹ de cloreto (R= 0,999), com um limite de detecção de 0,04 mg L⁻¹ (3xbranco/inclinação); RSD de 0,8% (n=15) e uma frequência de amostragem de 50 det h⁻¹. O módulo foi aplicado em amostras de coque de petróleo e também no material de referência certificado.

Palavras-chave: FIA, Multicomutação, Cloreto, coque de petróleo.

ABSTRACT

Pereira, A. C. **Development of analytical procedure employing multicommutation for photometric determination of chloride in petroleum coke.**

In this work was developed an analytical procedure employing multicommutation for the photometric determination of chloride in petroleum coke. The procedure was based on the photometric method described on Standard Method, where the reaction between mercury(II) thiocyanate and chloride causes the displacement of the thiocyanate ions, which reacted with iron(III) forming a compound that monitored at 472 nm. Two analysis modules were designed employing three-way and pinch solenoid valves. After the optimizing of the analytical parameters related to analysis module that employed three-way solenoid valves, the analytical curve presented a linear response in the concentration range of 0.25 to 4.0 mg L⁻¹ (R = 0.997). A detection limit of 0.12 mg L⁻¹ chloride, a relative standard deviation of 1.7 % (n = 15) and a sampling frequency of 50 determination per hour were also achieved. The second analysis module was designed to avoid acidification step of sample and reference solutions that was carried out off line to prevent bubbled delivering. The analytical curve presented a linear response within the concentration range of 0.25 up to 6.0 mg L⁻¹ chloride (R=0.999). Detection limit of 0.04 mg L⁻¹, standard deviation of 0.8 % (n=15), and sampling frequency of 50 determination per hours were of achieved. The proposed system was used for the determination of chloride in petroleum coke and also in certified material.

Keywords: FIA, Multicommutation, Chloride, Petroleum Coke

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um óleo natural fóssil, considerado um dos principais insumos energéticos da sociedade industrializada. Indispensável no mundo moderno, o petróleo é usado, majoritariamente, como combustível. No entanto, ele também está presente em diversos produtos que fazem parte do nosso cotidiano, tais como: borracha, plásticos, fertilizantes, batom, tintas, entre outros [1].

No seu estado bruto, o petróleo serve quase que somente como óleo combustível. Para que o potencial energético, bem como sua utilização como fonte de matérias-primas sejam plenamente aproveitados, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de obter seus diversos derivados [2].

O óleo bruto extraído dos poços passa pela refinaria, onde é submetido a vários processos físicos e químicos que compõem o processo de refino do petróleo. Nesse processo, também chamado de destilação fracionada, aproveitam-se os diferentes pontos de ebulição das substâncias que compõem o óleo, separando-as para que sejam convertidas em produtos finais tais como solventes, gasolina, querosene de aviação, óleo diesel, lubrificantes e parafinas, etc [2].

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção desses derivados, sendo estes produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação [4]. Estas frações são processadas através de outra série de etapas de separação e conversão, que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis [3].

Durante o processamento do petróleo, o óleo é destilado em subprodutos, enquanto que os produtos mais pesados como asfalto tendem a decantar. A indústria de petróleo freqüentemente chama estes subprodutos mais pesados de “frações pesadas” ou “fundos”. Para extrair as frações mais valiosas e leves como a gasolina, as refinarias passam os sedimentos mais pesados por uma unidade de coqueamento, sendo os constituintes indesejados concentrados em um subproduto sólido, o coque de petróleo [4].

O coque de petróleo pode servir tanto como fonte de energia como fonte de carbono. O coque de petróleo de grau combustível, que serve como fonte de energia, pode ser queimado para produzir energia usada na fabricação de cimento, cal, e outras aplicações industriais. Por exemplo, as indústrias de cimento/cal utilizam grandes quantidades de coque de petróleo porque requerem temperaturas de forno mais altas e o dióxido de enxofre, que é considerado um poluente, é absorvido no processo. Entre os produtos que utilizam coque de petróleo como fontes de carbono estão o alumínio (coque calcinado) e o aço (coque metalúrgico) [4].

Por outro lado, um dos maiores problemas observado nas refinarias de óleo é a corrosão devido aos sais, principalmente no processo de produção do coque, pois estes sais podem provocar perturbações operacionais no processo de refino [5]. A maior parte do sal presente no petróleo corresponde a sais de cloro, principalmente cloreto de sódio (NaCl). A quantificação de sal é feita pela determinação de cloro, na forma de cloreto e a concentração expressa como NaCl [6, 7]. Para isto, são necessários métodos que permitam a determinação de baixas concentrações de cloreto no petróleo bruto assim como nas frações do refino e nos resíduos.

Portanto, existe a necessidade de um monitoramento da concentração de cloreto no petróleo e nos seus derivados, que exige o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para o preparo da amostra, que sejam compatíveis com a técnica de determinação e faixa de concentrações [8]. Nesse sentido, a técnica de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) é bastante adequada para a decomposição de amostras com alto teor de matéria orgânica. Entre as principais vantagens dessa técnica, está a utilização de água ou soluções alcalinas para a absorção dos gases gerados durante o processo de combustão para posterior análise [8].

Apesar da disponibilidade de vários procedimentos recomendados pela American Society for Testing Materials (ASTM), para determinação de metais em coque de petróleo, não há procedimentos disponíveis para determinação de cloreto neste tipo de amostra.

A busca de métodos químicos de análises que atendam as tendências da química limpa constitui um dos principais objetivos da química analítica, sendo entendido como química limpa, procedimentos analíticos que gere resíduos com o menor impacto ambiental possível. Nesse contexto, os sistemas de análise por

injeção em fluxo (FIA), especialmente aqueles que empregam o processo de multicomutação, ganham destaque no âmbito da mecanização de procedimentos analíticos através da diminuição do tempo de análise e aumento de sensibilidade analítica, visando aplicação na determinação de espécies em baixas concentrações. Esses sistemas também apresentam grande potencialidade para o desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos, através da menor geração de efluentes frente aos procedimentos usuais [9]. Com isso, os sistemas de análises em fluxo contribuem para a aclamada química verde através da redução de forma significativa do consumo de reagentes e a quantidade de resíduos gerados.

Neste trabalho foi proposto um procedimento analítico empregando o processo de multicomutação em análise em fluxo (MCFA) [10] para determinação de cloreto em amostra de coque de petróleo decompostas por combustão iniciada por microondas (MIC). A detecção fotométrica foi baseada na reação do tiocianato de mercúrio com cloreto e o tiocianato liberado reage com ferro (II) e forma um complexo que apresenta máximo de absorção de radiação eletromagnética em torno de 480 nm. Como detector fotométrico foi empregado um fotômetro desenvolvido no laboratório, empregando um LED como fonte de radiação e um fotodiodo como transdutor de sinal.

1.1. Petróleo e o processo de refino

De acordo com a norma da *American Society for Testing and Materials, ASTM D4175* [11], o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, que podem incluir desde metano até compostos de peso molecular superior a 2000¹. Além dos hidrocarbonetos, podem estar presentes compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e sais, em sua maior parte os sais de cloro [12].

O petróleo leve ou petróleo convencional, normalmente é aquele que contém alta proporção de constituintes de baixo ponto de ebulição, enquanto que o petróleo pesado apresenta uma composição mais complexa, uma vez que é constituído de

¹ Expressa em número de átomos de carbono.

maiores proporções de compostos de ponto de ebulição elevado, maior quantidade de compostos aromáticos e compostos contendo heteroátomos [13].

Para o aproveitamento de seus diversos componentes, o petróleo deve ser processado e transformado de maneira conveniente, com o propósito de obter-se a maior quantidade possível de produtos de maior qualidade e valor comercial. Os derivados do petróleo são obtidos em processos básicos de refinação: destilação atmosférica e a vácuo [14].

A destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença de temperaturas de ebulição entre compostos coexistentes numa mistura líquida. As temperaturas de ebulição de hidrocarbonetos aumentam com o crescimento de suas massas molares. Desta forma, variando-se as condições de aquecimento de um petróleo, é possível vaporizar os compostos leves, intermediários e pesados, que ao se condensarem, podem ser fracionados. Paralelamente, ocorre a formação de um resíduo bastante pesado, constituído principalmente de hidrocarbonetos de elevadas massas molares, que às condições de temperatura e pressão em que a destilação é realizada, não se vaporizam [14].

Após a separação das diferentes frações, cada fração destilada é submetida a uma unidade de processamento determinada, a fim de obter as especificações finais para cada um dos diferentes produtos. Os produtos derivados do petróleo produzidos nas refinarias podem ser reunidos nos seguintes grupos [15]:

- Combustíveis: Gasolina, Gás natural e GLP, Óleo diesel, Óleo combustível, Querosene de aviação, Bunker (combustíveis marítimos);
- Lubrificantes: Óleos lubrificantes minerais e graxos.
- Insumos para a petroquímica: Nafta e Gasóleo.
- Especiais: Solventes, Parafinas, Asfalto, Coque verde de petróleo (do inglês, *Green coke*).

As etapas do processo de refino podem ser classificadas em quatro grandes grupos [14]:

– **Processos de separação:** de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas, ou processar uma fração previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos.

– **Processos de conversão:** de natureza química e visam transformar uma fração em outra(s), ou alterar profundamente a constituição molecular de uma dada fração, de forma a melhorar sua qualidade, agregando maior valor econômico. Isto pode ser conseguido através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular.

– **Processos de tratamento:** Os processos de tratamento têm por finalidade principal eliminar as impurezas, que estando presentes nas frações, possam comprometer suas qualidades finais, garantindo assim estabilidade química ao produto acabado. Dentre as impurezas, os compostos de enxofre e nitrogênio, por exemplo, conferem às frações propriedades indesejáveis tais como odor desagradável, acidez, formação de compostos poluentes, alteração de cor, etc.

- **Processos auxiliares:** São aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos outros anteriormente citados, ou a tratar rejeitos desses mesmos processos.

Os processos de conversão são, em geral, de elevada rentabilidade, principalmente quando transformam frações de baixo valor comercial (gasóleos, resíduos) em produtos mais rentáveis (GLP, naftas, querosenes e diesel). Estes processos podem ser definidos como aqueles em que frações pesadas do petróleo são convertidas em produtos mais leves, por ação conjugada de temperatura e pressão. Dentre estes, enquadram-se o Craqueamento Térmico, a Viscorredução e o Coqueamento Retardado. Todos são baseados na quebra de cadeias pesadas de hidrocarbonetos, quando sujeitas à condições severas de aquecimento, gerando moléculas mais leves. Paralelamente, uma parte da carga é convertida em coque. Esses três processos diferem fundamentalmente no interesse do produto final [14].

O Craqueamento Térmico foi o primeiro processo desenvolvido e sua principal finalidade é a produção de nafta e gases, a partir de uma carga de gasóleos ou resíduos atmosféricos. A Viscorredução foi desenvolvida posteriormente, com a finalidade de redução da viscosidade de óleos residuais, de modo que eles sejam aproveitados como óleos combustíveis. A carga para esta unidade pode ser resíduo de vácuo ou resíduo atmosférico. Tanto o Craqueamento Térmico, quanto a Viscorredução atualmente são considerados como processos obsoletos, suplantados pelo Craqueamento Catalítico, também conhecido como FCC (“*Fluid*

catalytic cracking”) que é considerado um processo de fácil operação e mais econômico que os dois primeiros. Neste processo, os produtos formados, entre eles, gás combustível, gás liquefeito e nafta são formados a partir de uma mistura de gasóleo de vácuo e óleo desfaltado. [14].

O Coqueamento Retardado, um processo mais moderno que os anteriores, produz coque a partir de uma grande variedade de cargas tais como resíduo de vácuo, óleo decantado, alcatrão de craqueamento térmico e respectivas misturas. A unidade de craqueamento produz, ainda, gás combustível, GLP, nafta, gasóleo leve e gasóleo pesado para carga de FCC [14].

1.2. Coque de petróleo

Coque de petróleo é um resíduo carbonáceo resultante do processamento térmico de frações pesadas do petróleo, que tem como característica principal, o elevado teor de carbono (90 a 95%) [12,16,17]. Sua aplicação fundamental é na fabricação de coque calcinado, para indústria do alumínio, na fabricação de eletrodos, ou componente da produção de coque siderúrgico, misturado com carvão mineral como redutor, em metalurgia, ou ainda na fabricação de carboneto de cálcio e carboneto de silício, ou como combustível [12, 17,18].

Os principais tipos de coque são o “coque verde” e o coque calcinado. O coque verde de petróleo, assim chamado porque não sofreu nenhum tipo de beneficiamento, é o produto na forma como é obtido originalmente e pode apresentar, ainda, algumas moléculas contendo hidrogênio devido à carbonização incompleta. Quando o coque é calcinado a temperaturas entre 980 e 1315° C, torna-se o coque calcinado que é aproveitado principalmente na indústria de eletrodos [12].

De acordo com a maior distribuidora de coque de petróleo do mundo, a *Owbow Corporation*TM, aproximadamente 23% da produção mundial de coque de petróleo é destinada ao coque de petróleo calcinado, usado principalmente para aplicações industriais. A qualidade do coque calcinado torna-o ideal para a indústria de alumínio, que responde por quase 75% do consumo de coque calcinado do mundo.

Enquanto a indústria de alumínio consome a maior parte do coque de petróleo calcinado, os 25% restantes são usados em aplicações como fonte de carbono para a produção de dióxido de titânio e aço. Por exemplo, o coque calcinado desempenha um papel crítico na criação dos eletrodos de grafite necessários para fornos de aço de arco elétrico [5].

A princípio, o coque gerado era considerado como subproduto do refino sendo vendido a preço de carvão mineral. Com a evolução da indústria do alumínio, o coque de petróleo mostrou-se um excelente material para a produção de eletrodos necessários para a obtenção daquele metal, bem como para o uso na siderurgia e na obtenção de aços. Isto fez com o coque passasse a ter maior importância e por consequência, maior preço. Dessa forma, a produção de coque alavancou, aumentando a sua disponibilidade e tornando-o um substituto do carvão em muitas aplicações metalúrgicas e siderúrgicas. Assim sendo, o coqueamento trouxe a possibilidade de executar a transformação de frações residuais em leves e médias, conferindo ao processo um reconhecimento, em face principalmente de sua grande rentabilidade e flexibilidade operacional. Isto fez com que o coqueamento, que caminhava para a inexorável obsolescência tivesse sua importância revigorada [14].

Atualmente, há uma crescente necessidade de processamento de petróleos pesados, extrapesados e resíduos para a obtenção de combustíveis líquidos, tendo em vista o esgotamento das fontes de petróleo leve. Nesse sentido, torna-se fundamental o conhecimento dos constituintes dessas matérias-primas de elevado ponto de ebulição, para a adequação dos processos físicos e químicos aos quais são submetidas, uma vez que não se comportam da mesma maneira que os petróleos leves [19,20].

Diante disso, evidencia-se o alto peso que o coque representa no custo final dos produtos, além do que as suas propriedades estão intimamente ligadas ao desempenho do processo do refino do petróleo. Contudo, é necessário avaliar previamente as propriedades físicas e químicas do petróleo bruto e também a presença de substâncias indesejáveis, como sais de cloro e água, para verificar a viabilidade de cada uma das etapas do refino.

Uma vez que os sais de cloro causam sérios problemas no processo de refino, a quantificação de cloreto no coque de petróleo adquire maior relevância com forte motivação de ordem econômica para minimizar seus efeitos.

1.3. Sais no petróleo e derivados

Os sais de cloro são constituintes do petróleo e classificados como contaminantes do petróleo. A presença de cloro é indesejável uma vez que contribuem para a complexidade do processo de refino [5]. Por isso, antes do petróleo ser enviado à seção de fracionamento, deve passar pela dessalgadora (ou dessalinizadora), para a remoção de sais, água e partículas sólidas suspensas. Esses contaminantes, quando não removidos do óleo cru, causam sérios danos às unidades de destilação, limitando o tempo de campanha e provocando operação ineficiente da unidade [21].

Os sais de cloro, na presença de vapor d'água sofrem hidrólise (reação 1 e 2), levando a formação de HCl (ácido clorídrico), o que pode causar corrosão acentuada nas torres de fracionamento e linhas, principalmente na região de topo, através da redução da espessura das paredes das tubulações, de vasos e de tubos trocadores de calor do sistema [22, 23].



O HCl na presença de O_2 ou SO_2 , reage com o Fe presente na liga metálica das tubulações formando FeCl_2 . Este é então oxidado a Fe_3O_2 e libera Cl_2 que novamente irá atacar a base do metal, tornando o processo cíclico [22].

Outro inconveniente apresentado é o depósito salino nos trocadores de calor e tubos de fornos, causando entupimentos, baixa eficiência de troca térmica, e “superaquecimentos localizados” em tubos de fornos. Dessa forma, estes depósitos prejudicam o aquecimento do petróleo, ocasionando perda de eficiência térmica e exigindo maior consumo de óleo combustível utilizado para manter o aquecimento dos fornos [12]. Além disso, os sais e sedimentos contribuem para a formação de coque no interior dos tubos de fornos e linhas de transferências, provocando também entupimentos, obstruções e diminuição da transferência de calor nos equipamentos [14].

O teor de sal presente no petróleo varia bastante em decorrência do processo de produção e das características do petróleo. A quantidade de sal presente no petróleo deve ser removida para concentrações inferiores a 30 mg kg^{-1} [21], sendo necessário a determinação de baixas concentrações de cloreto em coque de petróleo.

1.4. Coque no Brasil

A maior parte do petróleo nacional é pesado, mais denso, viscoso e escuro do que o petróleo leve. Essas características afetam o rendimento nos processos de destilação para obtenção de derivados leves e médios como gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene e diesel, os quais têm maior valor no mercado. Ao mesmo tempo, o óleo pesado gera maior quantidade de resíduo asfáltico, o chamado "fundo de barril". A existência de Unidades de Coqueamento Retardado conhecidas pela sigla UCR's se justifica não só pela flexibilidade que permite ao processamento de petróleos mais baratos, mas também pelo retorno que trazem pela conversão de frações residuais em derivados mais valorizados que de outra forma seriam gerados apenas o óleo combustível [15].

O coque verde de petróleo produzido no Brasil é um combustível rico em carbono, praticamente isento de cinzas e com baixo teor de enxofre, considerado um excelente gerador de energia. As refinarias brasileiras produzem dois tipos de coque, diferenciados por grau anodo ou grau siderúrgico. O Coque Grau Anodo é utilizado como matéria-prima na fabricação de anodos para produção de alumínio ou dióxido de titânio enquanto que o Coque Grau Siderúrgico é aplicado, como o nome indica, na metalurgia de ferro e aço, assim como na pelletização e na obtenção da cal em fornos industriais. Sua utilização substitui parcialmente o carvão mineral importado e o carvão vegetal [24].

O coque tem hoje aplicações industriais importantes, podendo substituir outros produtos com significativos ganhos para o meio ambiente e a própria economia do país. No Brasil, o coque é utilizado na pelletização do minério de ferro, no lugar do carvão mineral tipo antracito, que é importado [24].

Outro uso vantajoso para o coque é gerar eletricidade nas usinas de açúcar, ao ser misturado ao bagaço de cana, pois o bagaço tem vida curta, mas junto ao coque, pode-se manter a usina operando por mais tempo. Como termo-redutor, dispensa o carvão vegetal na fabricação de ferro-gusa e ferroligas, na proporção de uma tonelada de coque para duas de carvão vegetal. O coque também serve de combustível na indústria do cimento, na metalurgia de alumínio, chumbo e níquel. Como matéria-prima, também é usada na indústria de carbetos [15].

A valorização do coque de petróleo, principalmente em aplicações industriais, enfatiza a importância da sua caracterização.

1.5. Análise por injeção em fluxo e Multicomutação

Durante muito tempo as análises foram efetuadas de forma manual, envolvendo o esforço significativo do analista, com todas as implicações em termos de qualidade dos resultados finais, tais como erros analíticos, morosidade, gastos excessivos, etc.

O aperfeiçoamento de técnicas e métodos de análises automatizados, visando a obtenção de melhores resultados, e assim a minimização da intervenção humana na manipulação das soluções e conseqüentemente, a diminuição de erros resultantes de diferentes fontes, têm possibilitado o desenvolvimento de metodologias para a análise de amostras complexas e diversificadas, com maior eficiência e exatidão dos resultados [25].

Leonard Skeggs no início da década de 50, visando contornar a contaminação inter-soluções de amostras apresentada nos primeiros analisadores, propôs a análise em fluxo segmentado por bolhas, tornando assim a análise em fluxo exequível [26]. Posteriormente, em 1975, foi proposto por Ruzicka e Hansen, um novo conceito de análise em fluxo, o qual foi denominado Análise por Injeção em Fluxo (FIA) do inglês *Flow injection analysis* [27].

Os sistemas de análise por injeção em fluxo foram propostos com o objetivo de mecanizar os procedimentos de análises químicas, reduzindo o envolvimento do operador, melhorando a precisão das medidas e aumentando o número de amostras

que podem ser processadas por unidade de tempo [28]. Esses sistemas são capazes de substituir com vantagens os processos manuais de separação, diluição, etc., reduzindo custos, tempo de análise e manipulação de amostras, levando a um menor risco de contaminação e perdas [29]. O processo de análise por injeção em fluxo provou ao longo do tempo ser uma técnica valiosa para a automatização dos procedimentos analíticos, devido às suas características de versatilidade, aliada a simplicidade, fácil operação, baixo custo das montagens, a alta velocidade de amostragem, e baixo consumo de amostras. Diante disto, os sistemas FIA tornaram-se uma ferramenta alternativa aos procedimentos convencionais [9,30-31].

A análise por injeção em fluxo constitui a primeira geração da análise em fluxo e ainda é uma das mais usadas [27]. O princípio desta técnica baseia-se na inserção de uma alíquota da solução da amostra em um fluido transportador o qual pode ser uma solução de reagente ou um fluido inerte. A amostra sofre dispersão ao ser conduzida através do percurso analítico até a unidade de detecção [32].



Fonte: www.flowinjection.com

FIGURA 1: Ilustração da inserção da amostra no fluxo transportador. Adaptada de www.flowinjection.com².

Na sua forma mais simples, uma zona de amostra (vermelho) é injetada em um fluxo transportador de reagente (azul). Durante a fase de transporte até o detector, a dispersão da zona de amostra no reagente resulta na formação de um produto de reação na interface amostra/reagente. O detector colocado num local definido da montagem de fluxo, permite o monitoramento da alteração de um parâmetro físico associado à zona de reação como mostra a Figura 1. Nesse processo existem quatro etapas fundamentais ilustradas na Figura 2.

²Disponível em: < <http://www.flowinjection.com/method2.aspx>>. Acesso em 02/02/2010.

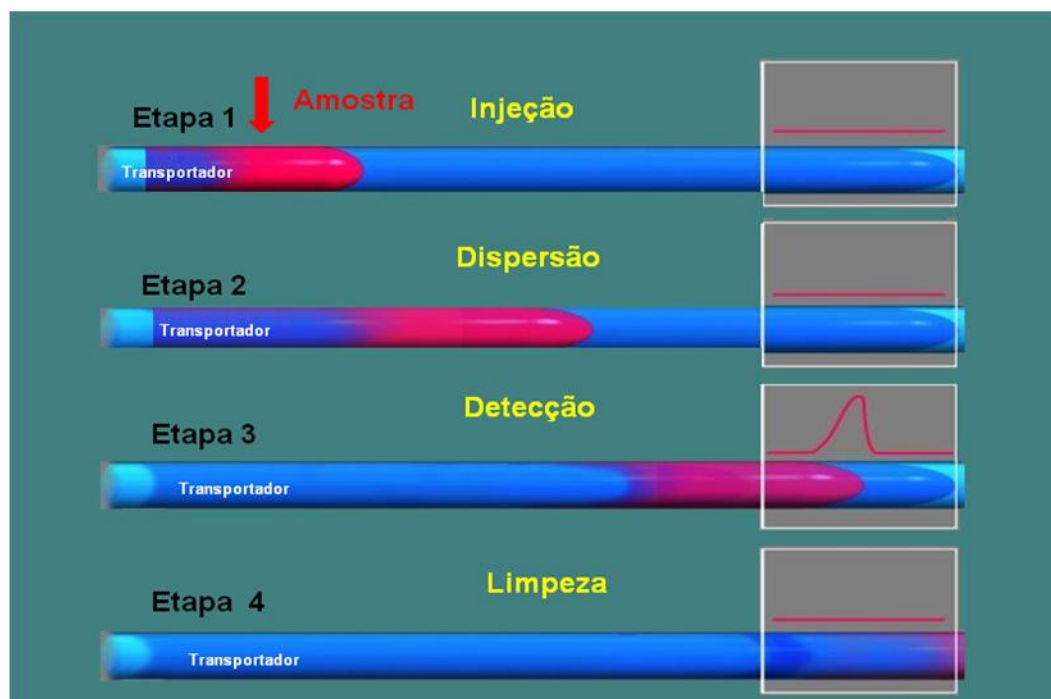


FIGURA 1: Esquema ilustrativo das etapas do processo FIA. Adaptada de www.flowinjection.com.²

Etapa 1: Introdução da solução da amostra em um fluido transportador.

Etapa 2: Fase de transporte e dispersão, que vai determinar a mistura amostra/reagente, o tempo de reação e subsequentemente, o desenvolvimento da reação e a magnitude do sinal analítico. A fase de transporte é crítica, pois deve garantir que a dispersão controlada da amostra seja constante nas sucessivas determinações de soluções de padrões e amostras.

Etapa 3: Fase de detecção que corresponde à passagem da zona de amostra pela cela de fluxo no detector.

Etapa 4: Fase de lavagem que envolve a limpeza do sistema e substituição da amostra.

Desde o início, várias alterações da proposta inicial foram efetuadas, visando aprimorar o desempenho do processo de análise por injeção em fluxo, tais como: adição de reagentes por confluência [33] para melhorar a homogeneização entre amostra e reagente, economia de reagentes através das zonas coalescentes [34] e fluxo intermitente [35], ou ainda diluição em linha da solução da amostra para situá-

la na faixa de operação ótima do instrumento através do processo de reamostragem [36].

A grande aceitação desse processo de análise química se deve à simplicidade da instrumentação e a versatilidade do módulo de análise, pois com estes sistemas é possível implementar procedimentos analíticos automáticos baseados nos métodos convencionais utilizando instrumentos de baixo custo. Além disso, todas as etapas envolvidas no processo acontecem em um módulo fechado, proporcionando uma minimização dos riscos de contaminação [37].

A evolução do processo de análise em fluxo (FIA) pode ser associada ao desenvolvimento de dispositivos utilizados para a introdução de amostras no fluido transportador [38,39]. Na proposta inicial, a inserção da alíquota da solução de amostra no percurso analítico era efetuada com uma seringa hipodérmica [27]. Esse procedimento comprometia a repetibilidade dos resultados na seleção das alíquotas de amostra e por alterações na vazão no instante da injeção. No final dos anos 70, essa desvantagem foi contornada pelo uso do injetor proporcional [40] e válvula rotatória [41] que facilitaram a seleção das alíquotas de amostras e a introdução destas no percurso analítico.

As válvulas solenóide de três vias e as válvulas solenóide de estrangulamento têm sido empregadas para o gerenciamento independente das soluções no percurso analítico [10]. Com o controle desses dispositivos por um computador, foi possível construir módulos de análise que operavam com o mínimo de envolvimento do operador [9,42].

O emprego desses dispositivos acionados (comutados) independentemente em sistema FIA originou-se o processo de multicomutação [37]. Proposto por Reis e colaboradores, o processo de multicomutação advém da consolidação do processo de análise por injeção em fluxo e trata-se de uma estratégia na qual a manipulação das soluções de amostra e reagente é controlada pelo computador.

Esse processo de análise consiste no uso de dispositivos discretos como unidades de comutação para a introdução de alíquotas de amostra e reagente no percurso analítico de forma alternada, denominada de amostragem binária [37], conforme pode ser observado pelo modelo mostrado na Figura 3.

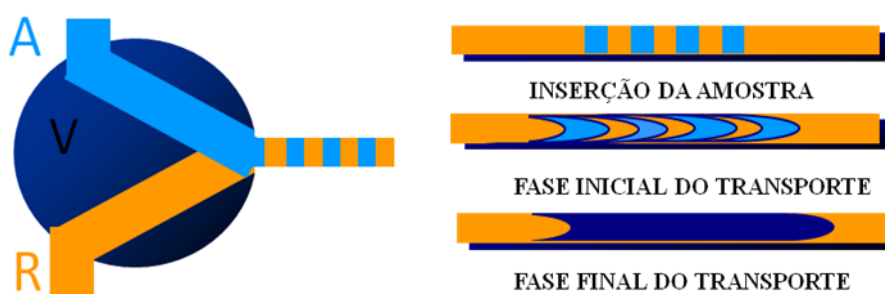


FIGURA 3: Modelo do processo de amostragem binária. A - amostra; R - Reagente; V – válvula.

O módulo de análise é constituído por um conjunto de válvulas solenóide controladas por um microcomputador, equipado com uma interface de potência para compatibilizar as diferenças de potencial e de corrente necessárias para o acionamento das válvulas solenóide. O volume de solução inserido é controlado pelo tempo de acionamento das válvulas, possibilitando a inserção, com precisão, de pequenos volumes de soluções de amostra e reagente, utilizando apenas um canal de bombeamento. O software de controle é desenvolvido em função do procedimento analítico e, desse modo, uma simples alteração do software e uma variação na seqüência de acionamento das válvulas solenóide, permitem que mudanças sejam efetuadas sem alterar a estrutura física do módulo de análise [9].

O sistema de análise por injeção em fluxo empregando multicomutação é um procedimento analítico que apresenta vantagens, como automação da manipulação de soluções com fluxo intermitente, descartando-se alguns tipos de contaminação. Além disso, a minimização do consumo de soluções, e, conseqüente, a baixa geração de efluentes, uma vez que somente quantidades necessárias para a determinação são deslocadas pelo fluido transportador. Essas características tornam a multicomutação potencialmente aplicável na Química Verde [43]. Somando-se a isto, a realização de determinações rápidas, baixo custo de instrumentação e tamanho compacto, que facilitam o emprego da instrumentação em campo, são algumas das propriedades destes sistemas que os tornam atrativos para muitas aplicações.

1.5.1. Análise em fluxo para determinação de cloreto

Um levantamento bibliográfico na base de dados *Web of Science* em janeiro de 2010, referente ao período 1976-2009, revelou o emprego da análise em fluxo, explorando suas distintas modalidades e com diferentes técnicas de detecção, para determinação de cloreto em diversos tipos de amostras (Figura 5). Aproximadamente 60% das aplicações são em águas naturais (rios, lagos) e residuárias. As palavras-chave utilizadas foram “Chloride and flow”.

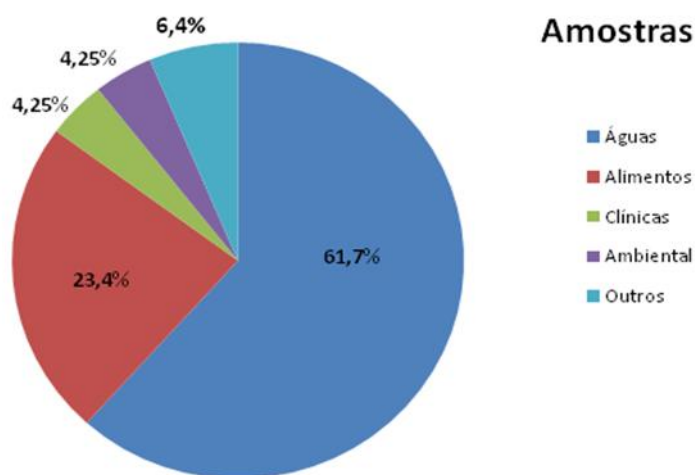


FIGURA 4: Tipos de amostras processadas em sistemas de análise em fluxo para determinação de cloreto.

Íons cloreto em diversas matrizes têm sido determinados empregando procedimentos analíticos baseados em amperometria [44-46], potenciometria [47-49] e espectrofotometria [50-57]. Dentre esses procedimentos, destacam-se aqueles empregando $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ com formação de um complexo colorido que pode ser monitorado espectrofotometricamente [58].

A determinação de cloreto utilizando o processo de análise em fluxo baseia-se principalmente em procedimentos espectrofotométricos, onde a reação entre o tiocianato de mercúrio (II) e íons cloreto forma o cloreto de mercúrio, liberando em solução íons tiocianato que na presença de Fe^{3+} forma um complexo vermelho que é monitorado em 480 nm [58,59].

Cheregi e Danet [52] apresentaram um sistema de análise em fluxo de linha única baseado na reação dos íons Cl^- com tiocianato de mercúrio (II) e Fe^{3+} para determinação de cloreto em águas. O complexo formado na reação foi monitorado em 480 nm, apresentando sinais com dois picos, o que possibilitou a construção de três curvas analíticas. A primeira com faixa linear de $10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$ correspondendo as magnitudes dos picos maiores). A segunda com uma faixa linear de $10\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$ que corresponde as magnitudes do sinais menores e por último uma terceira faixa de $20\text{-}2000 \text{ mg L}^{-1}$, correspondente a soma dos picos. Esse método apresentou um limite de detecção da ordem de 10 mg L^{-1} e uma frequência analítica de 15 det h^{-1} .

Um procedimento em fluxo em linha única para determinação de cloreto em amostras de águas de rios e lagos foi proposto por Chalk e Tyson [53]. Nesse sistema, foi empregado a introdução seqüencial de tiocianato de mercúrio(II)/Fe(III)/ HNO_3 através de reatores constituídos por membranas de Nafion®. A faixa linear situou-se entre $8,4 \times 10^{-6}$ e $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e apresentou um limite de detecção de $8,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Os procedimentos que empregam a reação clássica com tiocianato de mercúrio para a determinação de cloreto apresentam características favoráveis, entretanto, envolve reagente e formação de produtos que podem ser agressivos ao meio ambiente. Por isso, o reagente deve ser manipulado com cuidado e seus resíduos devidamente armazenados para posterior tratamento [58, 59].

No contexto de pesquisa da química verde (*green chemistry*), também chamada química limpa, química ambientalmente benigna ou química auto-sustentável [60], destaca-se a busca por procedimentos que empreguem mínima quantidade de reagentes e amostra e menor geração de efluentes. Neste sentido, a análise em fluxo, principalmente os sistemas que empregam a multicomutação, tem se mostrado como uma excelente alternativa, tendo em vista que os mesmos oferecem recursos para desenvolver procedimentos analíticos com geração de reduzido volume de efluentes e minimizando a intervenção do analista, entre outras características inerentes ao processo de análise em fluxo.

Rocha *et. al.* [54], explorando o conceito de multicomutação, propuseram um sistema para determinação de cloreto, entre outros ânions. O método proposto também foi baseado na formação do complexo FeSCN^{2+} após a reação dos íons Cl^- com o $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Esse sistema foi aplicado em águas e apresentou linearidade na faixa de concentração de $1\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$ e um limite de detecção de $400 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Silva *et.al.* [55] apresentaram um sistema de análise em fluxo empregando detecção espectrofotométrica usando o reagente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ imobilizado numa resina epóxi. O reator em fase sólida foi incluído no percurso analítico para a complexação do Fe^{3+} com os íons tiocianato liberados na reação do mercúrio com cloreto. O método foi aplicado em amostras de águas naturais, no qual foi obtida uma frequência analítica da ordem de 100 determinações por hora, uma faixa linear de $5,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e um limite de detecção de $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Essa proposta apresentou uma grande vantagem na redução em torno de 400% no consumo de mercúrio.

Outra proposta focada na redução do consumo de reagente, foi feita por Maya *et al.* [56]. O procedimento foi implementado empregando o processo de multiseringas e detecção espectrofotométrica baseada na reação do tiocianato. O principal objetivo desse trabalho foi reduzir o consumo de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ para menos que 0,05 mg por determinação. O sistema foi aplicado em águas minerais e de torneira, apresentando uma faixa linear de 1 a 40 mg L^{-1} , limite de detecção de 0,2 mg L^{-1} e frequência analítica de 130 determinações por hora.

Maya *et. al* [57] desenvolveram procedimento analítico combinando um sistema análise em fluxo por multiseringas com guias de ondas de longo caminho óptico com o intuito de minimizar ainda mais o consumo de reagente. Duas curvas analíticas foram construídas sendo a primeira na faixa de 0,2 a 2,0 mg L^{-1} e a outra de 2,0 a 8,0 mg L^{-1} . Nessa proposta, o limite de detecção alcançado foi de 0,06 mg L^{-1} e consumo de 0,2 μL^{-1} de Hg^{2+} e 28 μL^{-1} de Fe^{3+} por determinação de cloreto em amostras de águas.

1.6. Métodos oficiais para determinação de cloro em petróleo e produtos do refino.

As normas ASTM (*American Society for Testing Materials*) compreendem as principais metodologias disponíveis para determinação do teor de sal no petróleo. A norma ASTM D 6470M [6] refere-se à quantificação de sal em petróleo por potenciometria. Neste processo, a amostra de petróleo é homogeneizada, dissolvida

em xileno e submetida à extração com álcool etílico, acetona e água. Em seguida, uma alíquota é titulada potenciométricamente com AgNO_3 . Segunda essa norma, a faixa de quantificação está entre 0,0005 e 0,15%, entretanto não é específico para sais de cloro, pois os demais halogênios, se presentes na amostra, também são quantificados. Além disso, o procedimento é moroso, requer o uso de solventes tóxicos e é de difícil aplicação em petróleos mais pesados.

Outro procedimento para determinação de sal em petróleo é descrito na Norma ASTM D 3220 [7] que permite estimar a concentração de cloreto em petróleo bruto até 0,05%. Neste procedimento, uma alíquota de petróleo é dissolvida em uma mistura de 1-butanol e metanol e posterior monitoramento da condutividade. Esta medida é uma estimativa, pois outros sais, além dos cloretos podem estar presentes. A norma ASTM D 4929 [61] está relacionada à determinação de cloro orgânico, para concentrações superiores a 1 mg Kg^{-1} no petróleo bruto. As formas orgânicas do cloro podem estar presentes como resultado de reações durante o processo de produção. O método baseia-se na destilação para obtenção de nafta, a 204°C e lavagem com água para remover o cloro inorgânico para posterior determinação potenciométrica ou coulométrica.

Há outras normas que se referem à determinação de cloro nos derivados de petróleo. A norma ASTM D 808 [62] estabelece um método que pode ser aplicado em graxas e óleos lubrificantes contendo aditivos e em aditivos concentrados na faixa de concentração de 0,1 e 50%. O método baseia-se na decomposição adequada da amostra para determinação gravimétrica do cloro após precipitação com AgNO_3 . Neste método é considerado que outros halogênios não estão presentes na amostra.

Para determinação de cloro em carvão, a ASTM recomenda dois métodos [63,64]:

A norma ASTM 6721-01 [63] é baseada na oxidação da amostra a 900°C , seguida de hidrólise e determinação de cloreto por coulometria. Nesse procedimento, os halogênios são convertidos para seus respectivos haletos, por piroidrólise, por isso não é livre de interferências, pois bromo e iodo também são volatilizados durante a piroidrólise e indistintamente quantificados. Outra metodologia recomendada para determinação de cloro em carvão é descrito na norma ASTM D 4208-02 [64]. Nesse caso, a determinação é feita potenciométricamente com ISE [65] para Cl^- [66] ou por titulação potenciométrica.

Contudo, a maioria dos métodos oficiais não é adequada para determinação de cloreto nos petróleos pesados e extrapesados, nos resíduos do processo de refino e no coque.

1.7. Determinação de cloreto em coque de petróleo

Como visto a maioria dos métodos analíticos oficiais para determinação de cloreto não são adequadas para aplicação em coque de petróleo. Além disso, a decomposição de amostras com elevado teor de compostos orgânicos, para a determinação de cloreto pelas técnicas clássicas de decomposição com ácidos minerais, possui alguns problemas, como perdas do analito por volatilização, contaminação entre outros [67].

A técnica de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) em sistema fechado está sendo difundida principalmente para a decomposição de materiais inorgânicos para a determinação de não metais, como boro, enxofre e principalmente, halogênios [68]. Resultados satisfatórios foram obtidos para a decomposição de coque para posterior determinação de cloreto.

Como o método de decomposição por MIC [8] é relativamente novo, proposta em 2004, poucas aplicações foram apresentadas até o momento [69-76]. A decomposição por MIC foi utilizada por Pereira *et.al.* [76]. para decomposição de coque de petróleo e subsequente determinação de cloro por cromatografia iônica.

Para coque de petróleo, existem poucos relatos na literatura com respeito à decomposição e subsequente determinação de cloreto. Diante do reconhecido potencial do coque de petróleo e o crescimento de sua produção, há uma grande necessidade de desenvolvimento de novos métodos ou adaptações dos já disponíveis para a análise desse tipo de amostra.

Parte Experimental

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada e com reagentes de grau analítico.

Solução estoque de 1000 mg L^{-1} de cloreto foi preparada pela dissolução de $0,50 \text{ g}$ de NaCl em 500 mL de água.

Solução de carbonato de amônio (P.A Merck) 50 mmol L^{-1} foi preparada pela dissolução de $1,96 \text{ g}$ em 250 mL de água.

O reagente para a determinação de cloreto foi preparado com $0,06 \text{ g}$ de tiocianato de mercúrio (P.A Merck) dissolvido em 15 mL de álcool etílico; sulfato de ferro III (P.A Carlos Erba) dissolvido a quente. A solução final foi diluída para 100 mL com solução de ácido nítrico (P.A 65% Merck) $0,014 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções referência de $0,25 - 6,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto foram preparadas diariamente pela diluições apropriadas da solução estoque de 1000 mg L^{-1} de cloreto com 6 mL da solução de carbonato de amônio 50 mmol L^{-1} para obtenção da composição similar das amostras digeridas por combustão iniciada por micro-ondas (MIC), onde o carbonato de amônio foi utilizado como solução absorvedora do cloreto.

Solução de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada pela diluição apropriada da solução estoque.

Todos os materiais utilizados neste trabalho foram descontaminados pela imersão em HNO_3 10% (v/v) por 24h e em seguida lavados com água.

2.2. Amostras

Amostras de coque de petróleo foram gentilmente cedidas pelo professor Érico Flores do Laboratório de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Segundo o procedimento utilizado pelo grupo de pesquisa coordenado pelo referido professor, as amostras (coque de petróleo 1 ao 7) foram pulverizadas em moinho criogênico e peneiradas. Depois foram secas a 105°C até massa constante, armazenadas em frascos de polipropileno e mantidas em dessecador sob vácuo até o momento de seu uso.

O material de referência certificado, National Institute of Standards and Technology IRMM BCR 181 Coking Coal, foi seco a 60°C e submetido ao mesmo procedimento de decomposição das amostras (MIC). O valor certificado é informado a seguir.

CRM	Descrição	Valor certificado $\mu\text{g g}^{-1}$
BCR	Coking coal	1380 \pm 50

2.2.1. Preparo das amostras: Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

O coque é uma matriz de difícil decomposição necessitando de condições drásticas para a eliminação da matéria orgânica. A decomposição de amostras com elevado teor orgânico, como o coque de petróleo, para a determinação de cloreto pelas técnicas clássicas de decomposição com ácidos minerais, possui alguns problemas, como perdas por volatilização, contaminação entre outras [67].

A técnica de decomposição de materiais orgânicos, baseada na combustão iniciada por micro-ondas (MIC) proposta por Flores *et al.* [8], constitui uma alternativa para a decomposição de matrizes complexas, como petróleo, coque e resíduos de destilação [69,71-76]. Os riscos de perdas por volatilização e contaminação são

minimizados e esta técnica permite a utilização de água ou soluções alcalinas diluídas para a absorção dos gases gerados durante a combustão [67].

De forma geral, a decomposição por combustão iniciada por micro-ondas envolve a decomposição de amostras orgânicas em frascos fechados pressurizados com oxigênio, onde a etapa de ignição é feita através da radiação micro-ondas. Após a combustão, os analitos são absorvidos em uma solução apropriada e uma etapa de refluxo pode ser aplicada, quando necessário, para garantir a recuperação quantitativa dos analitos. Nesse procedimento é utilizado um forno micro-ondas, originalmente desenvolvido para decomposição por via úmida em sistema fechado, equipado com frascos de quartzo e um sistema de controle de temperatura e pressão [8].

Para a decomposição pelo procedimento de combustão, um dispositivo de quartzo é inserido no interior do frasco, com a função de servir como suporte para a combustão da amostra. Sobre esse suporte é colocada a amostra, geralmente na forma de comprimido, juntamente com um disco de papel e uma pequena quantidade de solução de NH_4NO_3 , utilizado como iniciador de combustão. No interior do frasco de combustão é colocada a solução absorvedora, adequada para a absorção dos analitos de interesse. Após alguns segundos de irradiação, a amostra entra em combustão e os produtos gerados são recolhidos na solução absorvedora [8].

Esse suporte de quartzo foi desenvolvido no laboratório de Hialotecnia da Universidade Federal de Santa Maria.

2.2.2. Procedimento de preparo das amostras de coque de petróleo

Aos frascos de quartzo foram adicionados 6 mL de solução absorvedora $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. O coque de petróleo, após passar por uma etapa de cominuição e secagem, foi preparado na forma de comprimido, com 13 mm de diâmetro. Foram utilizados aproximadamente 400 mg de cada amostra e 150 mg do material de referência certificado.

Posteriormente, o suporte contendo um disco de papel e a amostra, foi inserido com auxílio de uma haste, no interior do frasco de quartzo, já contendo a solução absorvedora. Imediatamente, após o fechamento dos frascos com a tampa de politetrafluoretileno (PTFE), os mesmos foram fixados no rotor. Na etapa seguinte, os frascos foram pressurizados com o oxigênio (20 bar), durante 90s, através do orifício para entrada/saída de gases. O programa de aquecimento do forno de micro-ondas foi selecionado para 5 min de irradiação a 1400 W, seguido de uma etapa de 20 min para arrefecimento. Após a combustão, o conteúdo dos frascos foi transferido para frascos de polipropileno e o volume completado a 50 mL com água.

2.3. Equipamentos e acessórios

Para a determinação de cloreto, foram desenvolvidos dois módulos de análise, sendo um com válvulas solenóide de estrangulamento, três normalmente fechadas (Nresearch P011) e uma normalmente aberta (Nresearch P021) e, o outro com duas válvulas solenóide de 3 vias (161T031, Nresearch); para o bombeamento das soluções foi usada uma bomba peristáltica (modelo IPC8, ISMATEC) equipada com tubo de bombeamento de Tygon. Tubos de polietileno (0,8 mm d.i.) foram utilizados para a confecção das linhas de fluxo. Um microcomputador equipado com uma interface eletrônica PCL711 (Advantech) para conversão de sinal de analógico para digital, e um programa computacional escrito em linguagem Quick Basic 4.5, foi empregado para o controle e acionamento das válvulas solenóide, e também para efetuar aquisição de dados. Uma fonte de corrente contínua de 12 V estabilizada, e capacidade de corrente de 1 A usada para alimentar as válvulas solenóide. Uma fonte simétrica de -12 V e +12 V usada para alimentar o fotômetro. Estas fontes foram construídas no laboratório empregando os reguladores de voltagem LM317 (positivo) e LM337 (negativo).

A interface do computador gera os sinais de controle com diferença de potencial de 5 V, e baixa intensidade de corrente. As válvulas solenóide necessitam de uma diferença de potencial de 12 V e intensidade de corrente em torno de 100 mA. Então, foi utilizada uma interface externa para fazer a compatibilização da

diferença de potencial e intensidade de corrente. O diagrama da interface é mostrado na Figura 5:

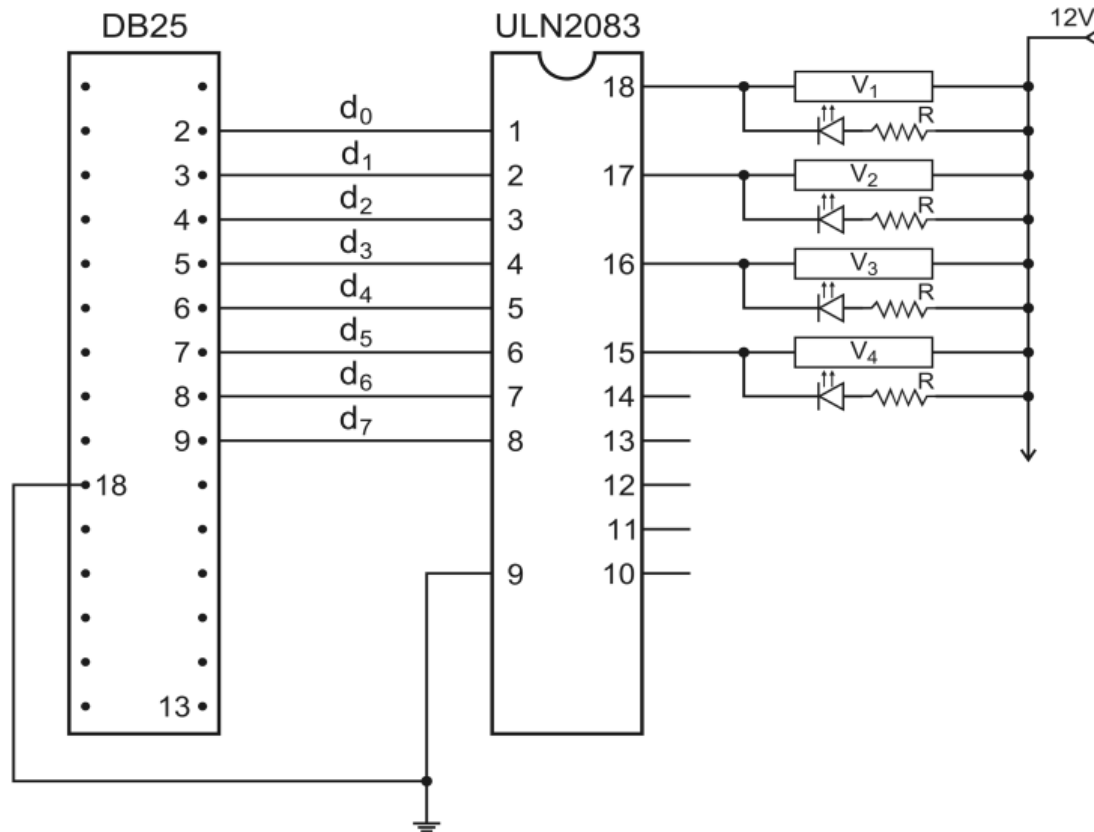


FIGURA 5: Diagrama da interface de controle. BD25 = conector usado para obter os sinais de controle através da porta paralela do computador; d₀, d₁ ..., d₇ = linhas de controle; V₁, V₂, V₃ e V₄ = válvulas solenóides; D₁, D₂, D₃ e D₄ = diodos emissores de luz (LED); R – resistores de 2,2kΩ; ULN2083 = circuito integrado.

O circuito integrado ULN2803 tem 8 linhas de entradas (d₀, d₁ ..., d₇) e 8 linhas de saída. As linhas de entrada são ativadas com sinal de nível TTL e saída correspondente pode controlar uma diferença de potencial superior a 12 V e uma intensidade de corrente de 0,4 A. Por exemplo, se o computador envia um sinal de controle (5 V) através de bit 0 (linha d₀), internamente o pino 18 é chaveado para terra, permitindo o fechamento do circuito de alimentação da válvula ligada a esse pino. O LED ligado em paralelo com válvulas acende, permitindo uma visualização de qual válvula está acionada. O mesmo princípio de funcionamento aplica-se às demais linhas de controle.

Para a detecção foi construído um fotômetro com um LED (Diodo emissor de luz) como fonte de radiação, equipado com uma cela de fluxo com formato em “Z”. Foram empregadas duas celas de fluxo, as quais serão apresentadas em detalhe a seguir. O fotômetro tinha como fonte de radiação LED com $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$, e como fotodetector um fotodiodo (OPT301) encapsulado junto com o sistema de amplificação de sinal. O sistema de detecção foi acondicionado em uma caixa metálica para evitar incidência da luz externa. As celas de fluxo e o fotômetro foram montados para formar uma unidade compacta, conforme mostram as Figuras 6 e 7. O LED e o fotômetro foi o mesmo empregado com as duas celas. Em vista disso, a malha de alimentação do LED e a alimentação do fotômetro foram mostrados somente na Figura 7.

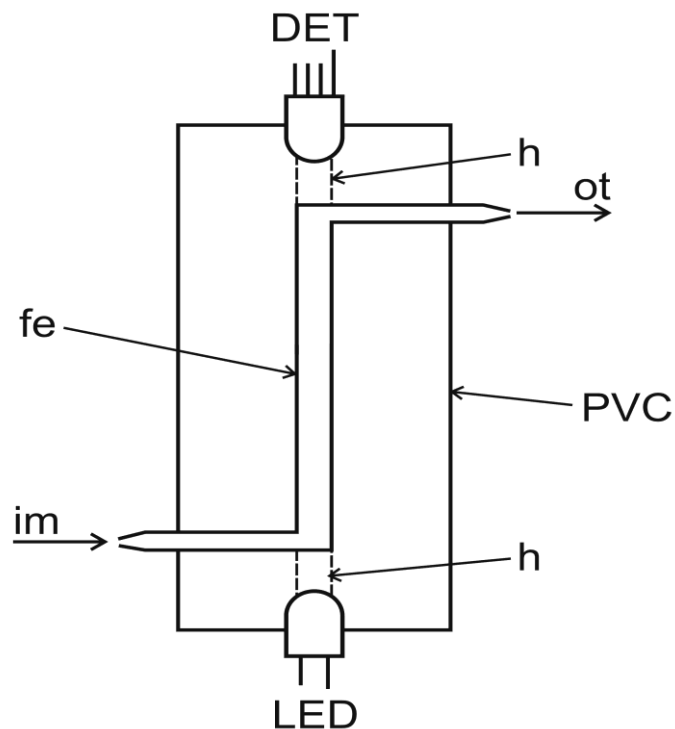


FIGURA 6: Vista em corte da cela de fluxo e do acoplamento do LED com o fotodetector. Fe = tubo de vidro, 50 mm de comprimento de caminho óptico e 3,0 mm de diâmetro interno; h = furos para encaixe do LED e do fotodetector; im e ot = entrada e saída de fluido, respectivamente; PVC = placa usada para suporte do tubo de vidro e do LED. O detector e o LED são os mesmos descritos na Figura 8.

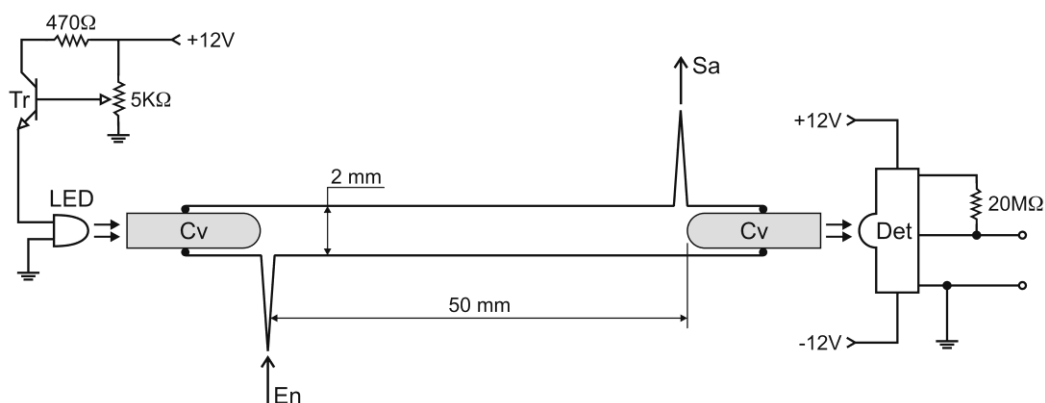
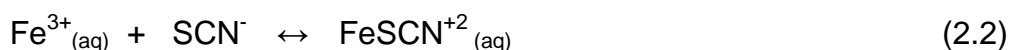
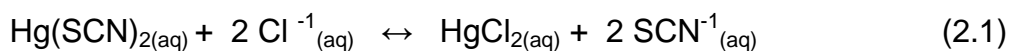


FIGURA 7. Diagrama do sistema de detecção. Tr = transistor BC547, LED = diodo emissor de luz, $\lambda_{\max} = 472 \text{ nm}$; Cv = cilindros de vidro, diâmetro de 2,0 mm, comprimento 2,0 mm; Cf = cela de fluxo, tubo de vidro, parede de 1,0 mm de espessura, 50 mm de comprimento; I_1 e I_2 = feixe de luz emitida pelo LED antes e depois de passar pela cela de fluxo, respectivamente; Em e As = entrada e saída de solução, respectivamente; Det = fotodetector OPT301; Sg = sinal gerado em mV. A saída do fotômetro foi acoplada à entrada analógica da interface PCL711 através um cabo blindado.

2.4. Metodologia

O procedimento analítico para a determinação de cloreto em coque de petróleo baseou-se no método espectrofotométrico descrito no Standard Methods [77], onde a reação entre tiocianato de mercúrio (II) e o íon cloreto leva ao deslocamento dos íons tiocianato (equação 2.1), e a formação de um complexo com o íon Fe^{3+} o qual tem coloração vermelha (equação 2.2) [77].



As soluções de referência de cloreto ou de amostras quando misturadas com a solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ formam o HgCl_2 , liberando na solução transportadora os íons SCN^{-} . Em seguida, o SCN^{-} reage com o Fe^{3+} formando os complexos $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN}_2)]^{+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN}_4)]^{-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN}_5)]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN}_6)]^{3-}$ de coloração avermelhada que monitorada a 480 nm.

2.4.1 Módulos de análise e procedimento operacional

Foram propostos dois módulos sistemas de análise por injeção em fluxo empregando multicomutação para determinação de cloreto em coque de petróleo. Na Figura 8 é apresentado o diagrama de fluxo do primeiro módulo de análise. A cela de fluxo o sistema de detecção foram mostrados nas Figuras. 6 e 7.

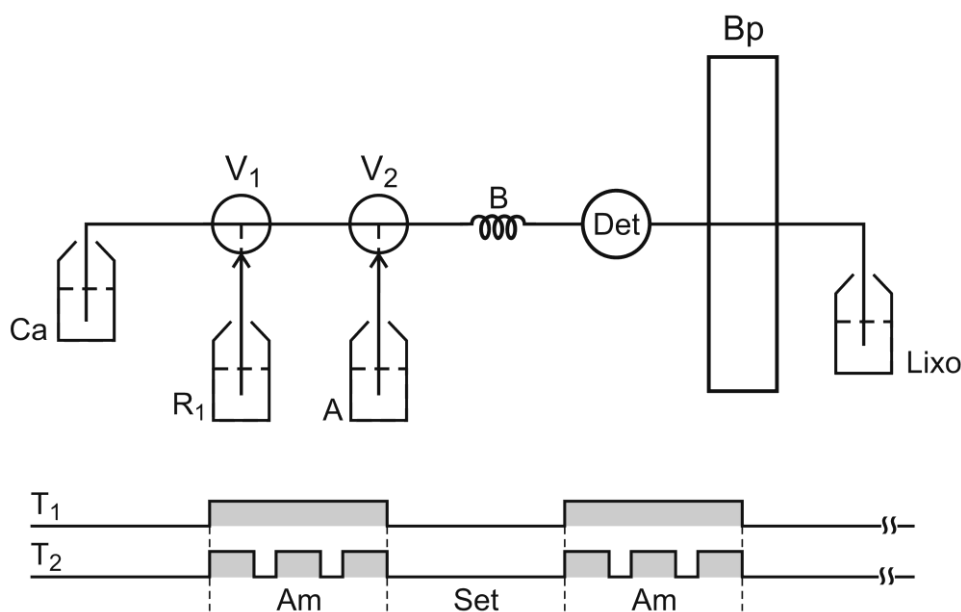


FIGURA 8: Diagrama do primeiro módulo de análise baseado em multicomutação. V_1 e V_2 = válvulas solenóide de 3 vias; Ca, R e A = fluido transportador, solução de reagente e amostra, respectivamente, vazão $33 \mu\text{L s}^{-1}$; B = bobina de reação, tubo de polietileno, 75 cm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno; Det = fotômetro de LED, $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$; Bp = bomba peristáltica. As linhas cheias e as interrompidas nos símbolos das válvulas indicam a passagem de fluido com as válvulas desligadas e ligadas, respectivamente. T_1 e T_2 = sequência de acionamento das válvulas V_1 e V_2 , respectivamente. As áreas sombreadas indicam que respectiva válvula está ligada. Am= etapa de amostragem. Set=etapa de leitura.

Na configuração mostrada nesta figura as duas válvulas estão desligadas e a solução transportadora (Ca) flui através delas por sucção efetuada pela bomba peristáltica (Bp). Quando o programa de controle e aquisição de dados entrava em operação, solicitava o ajuste de fundo de escala do fotômetro. Através do resistor variável acoplado à base do transistor (Figura 7), a leitura de saída do fotômetro era ajustada para 2000 mV. Este dado era salvo pelo programa como leitura de

referência (LeitRef) e usado para calcular a absorvância empregando a seguinte equação:

$$\text{Absorvância} = -\log(\text{Sinal} / (\text{LeitRef}))$$

Onde sinal era a leitura obtida quando era processada uma solução de referência ou amostra. Este procedimento de calibração foi empregado nos fotômetros mostrados nas Figuras 6 e 7.

Em seguida, o programa de controle entrava em operação, a válvula V_1 era mantida ligada para interromper o fluxo da solução transportadora. Nesta condição, a solução do reagente (R) era aspirada através das válvulas V_1 . Acionando a válvula V_2 , o fluxo da solução do reagente era interrompido, e em seu lugar era aspirada a amostra. Ligando e desligando estas válvulas várias vezes, pequenas alíquotas da solução do reagente e da amostra eram inseridas sequencialmente na bobina de reação (R). Na seqüência estas válvulas eram mantidas desligadas e o fluxo da solução transportadora desloca a zona de amostragem para o detector. Durante o transporte através da bobina de reação em direção ao detector, ocorria mistura entre as soluções do reagente e da amostra, permitindo o desenvolvimento da reação para formar o composto a ser detectado.

O módulo de análise representado na Figura 9 empregava válvulas de estrangulamento. A válvula V_3 era do tipo normalmente aberta, assim a solução transportadora (Ca) fluía continuamente em direção ao detector (Det). Quando software de controle entra em operação, as válvulas são ligadas e desligadas sequencialmente, conforme indicado no diagrama de tempos mostrado na Figura 9

Durante a etapa de amostragem, a válvula V_3 era mantida ligada para bloquear o fluxo da solução transportadora e as válvulas V_1 (amostra ou solução referência de cloreto) e V_2 (solução do reagente) eram acionadas sequencialmente várias vezes conforme o número de ciclos de amostragem programado. Quando terminava a etapa de amostragem, todas as válvulas eram desligadas, e a solução transportadora fluía novamente através de V_3 , e deslocava a zona da amostra para o detector. A reação para formar o composto a ser monitorado ocorria durante deslocamento através do tubo de bombeamento e da bobina de reação.

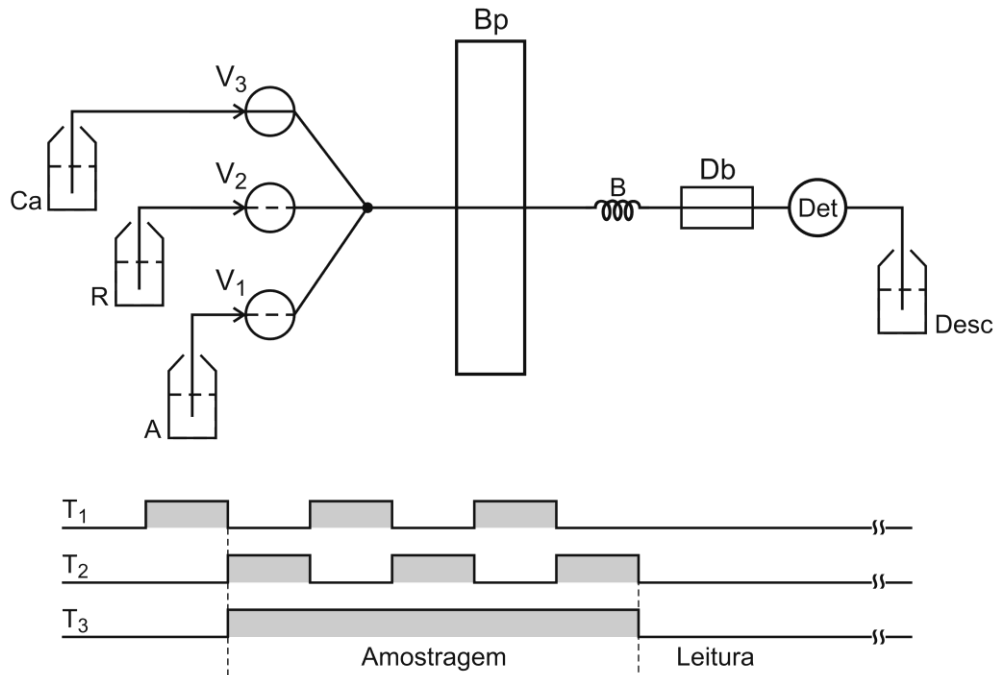


FIGURA 9 Diagrama do segundo módulo de análise baseado em multicomutação. A, R e Ca = amostra, solução de reagente e fluido transportador, respectivamente, vazão $30 \mu\text{L s}^{-1}$; V_1 e V_2 = válvula solenóide de estrangulamento normalmente fechadas; V_3 = válvula solenóide de estrangulamento normalmente aberta; Bp = bomba peristáltica; B = bobina de reação, tubo de polietileno, comprimento de ... cm, e diâmetro interno de 0,8 mm; Db = dispositivo para remoção de bolhas; Det = fotômetro de LED, $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$. T_1 , T_2 e T_3 = sequência temporal de acionamento das válvulas V_1 , V_2 e V_3 , respectivamente. As superfícies sombreadas indicam que respectiva válvula está acionada. As linhas cheias e as interrompidas nos símbolos das válvulas indicam a passagem de fluido com as válvulas desligadas e ligadas, respectivamente.

As variáveis estudadas nos dois módulos de análises foram comprimento do reator, tempo de inserção da amostras, acidez do fluido transportador, tempo de inserção do reagente, volume da zona da amostra.

Resultados e discussão

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudos realizados empregando o primeiro módulo de análise

3.1.1. Efeito do fluido transportador

Os testes iniciais foram realizados utilizando água como fluido transportador. No decorrer dos experimentos, observou-se uma elevação da leitura da linha de base e também aumento do nível de ruído. Tendo em vista que a bobina de reação e a cela de fluxo ao longo do tempo adquiriam uma cor de tonalidade amarela.

Analisando a solução de saída do sistema, verificou-se que o pH estava acima de 4,0. Então, imaginamos que poderia está ocorrendo hidrólise do ferro e adesão nas paredes do reator e da cela de fluxo. Este efeito foi solucionado substituído o fluido transportador por uma solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 10 são mostrados resultados obtidos empregando água e a solução de HNO_3 como fluido transportador. Analisando as equações obtidas por regressão linear, observa-se que as duas curvas são paralelas, indicando que não há diferença significativa de sensibilidade. Entretanto, a leitura do branco para a curva obtida com a solução de HNO_3 é aproximadamente metade do valor obtido com água. Convém lembrar, que a curva referente ao uso de água como fluido transportador, foi obtida no início do trabalho, antes que tivesse início a mudança de linha de base.

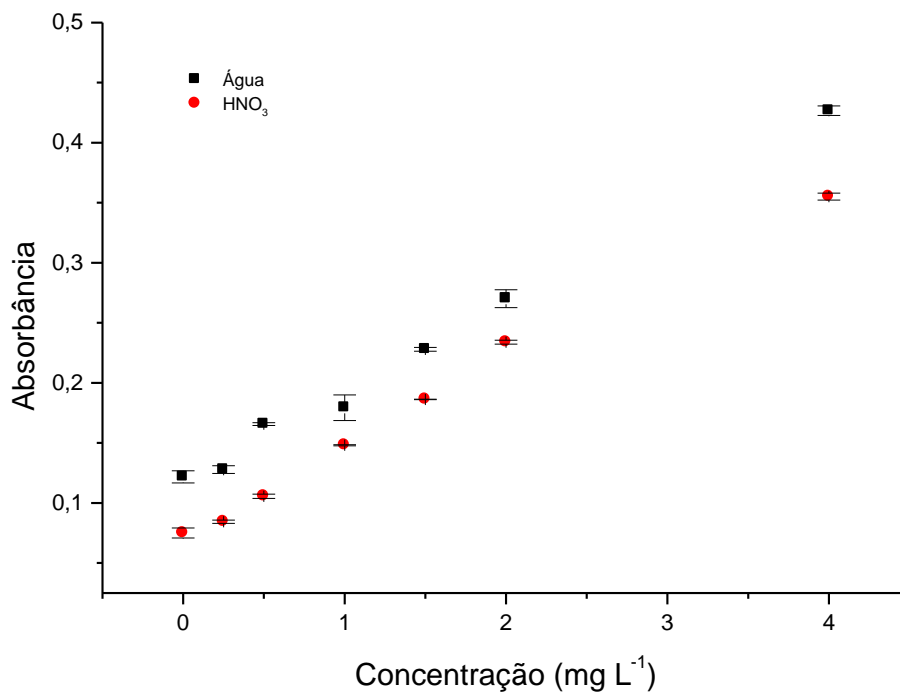


FIGURA 10. Efeito do fluido transportador. Soluções de referência de Cl⁻ 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mg L⁻¹.

TABELA 1: Características analíticas das curvas analíticas: Efeito do fluido transportador.

Fluido Transportador	Equação Linear	R ^a	LD ^b (mg L ⁻¹)
Água	$Y=(0,117\pm 0,004) + (0,077\pm 0,0002) * X$	0,997	0,2
HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	$Y= (0,075\pm 0,004) +(0,071\pm 0,002) *X$	0,997	0,18

^a R = Coeficiente de correlação linear

^b LD = Limite de detecção

3.1.2 Efeito do tempo de inserção do reagente

Para avaliar o efeito do volume de reagente inserido no percurso analítico, manteve-se o volume das soluções de referência em 33 μL e variou-se o tempo de inserção do reagente entre 0,25 e 1,0 s. Portanto, os volumes das alíquotas da solução do reagente variaram de 8,25 a 33 μL . Estes experimentos foram feitos usando uma solução de cloreto com concentração de 2 mg L^{-1} .

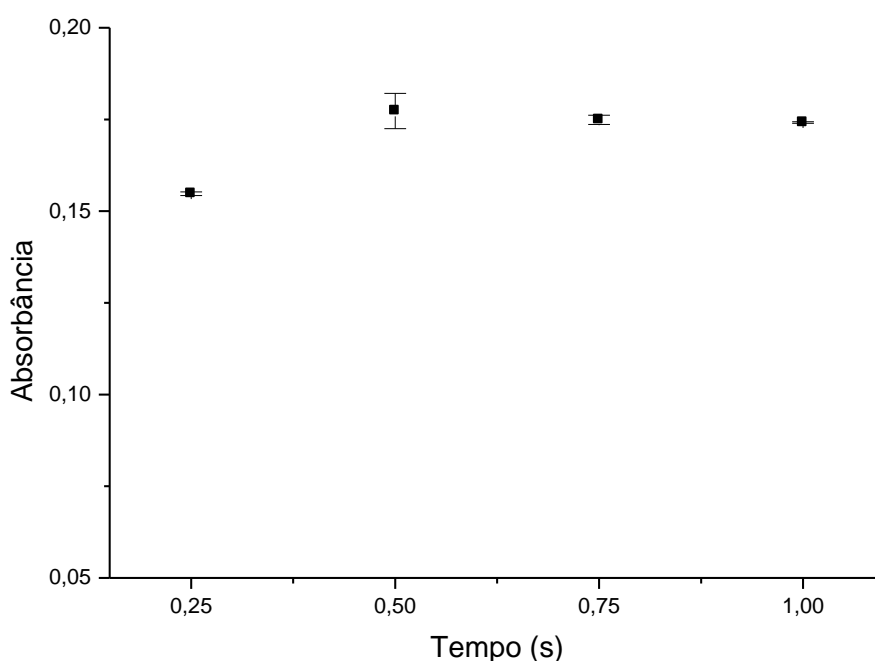


FIGURA 11: Efeito do tempo de inserção do reagente. Solução de referência 2 mg L^{-1} ; Bobina de 50 cm; Ciclos de amostragem:5; Vazão 33 $\mu\text{L s}^{-1}$.

O gráfico mostrado na Figura 11 indica que, em termos de ganho de sinal, o aumento do volume de reagente não proporciona um ganho significativo para volumes superiores a 16,5 μL . Este valor foi selecionado para a realização de outros experimentos, então o tempo de acionamento da válvula V_2 foi mantido em 0,5 s. Usando este volume foi processado um conjunto de soluções de referência de cloreto. Tomando os valores máximos dos sinais gerados como parâmetro analítico, obteve-se a curva mostrada na Figura 12. Observa-se que houve resposta linear ($R = 0,995$) na faixa de 0,25 a 4,0 mg L^{-1} .

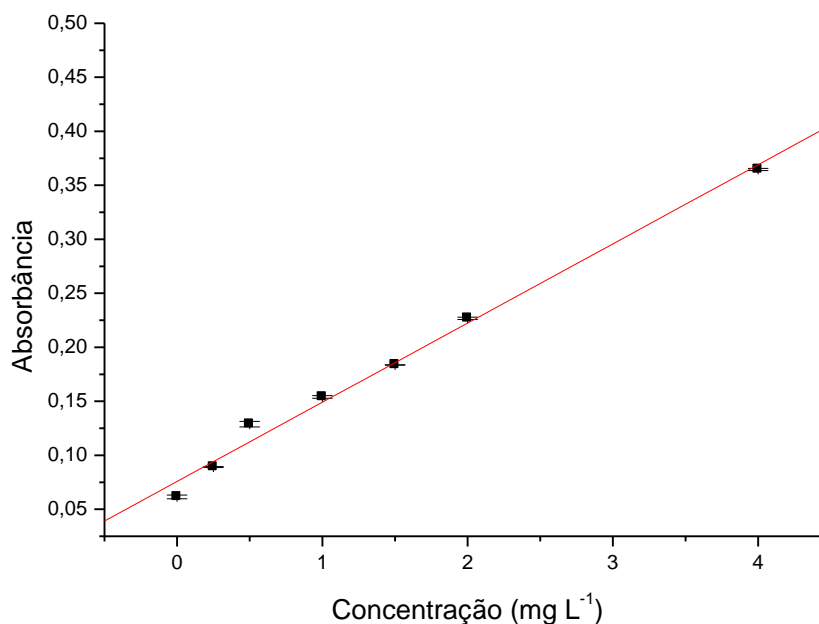


FIGURA 12: Curva analítica. Efeito do tempo de inserção do volume de reagente. Curva analítica obtida com soluções de referência contendo 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mg L⁻¹ de Cl⁻; Tempo de inserção do reagente: 0,5 s; Bobina de 50 cm. Vazão 33 $\mu\text{L s}^{-1}$.

3.1.3 Efeito do tempo de inserção da amostra

O estudo da variação do volume da solução da amostra consistiu em avaliar o comportamento do sistema com o aumento do volume de amostra inserido. A magnitude do sinal analítico tende a aumentar com o volume da amostra, portanto este parâmetro foi estudado para encontrar as melhores condições de trabalho visando obter boa sensibilidade. Tendo em vista que o volume da amostra pode ser variado aumentando o tempo de inserção da amostra, este efeito foi avaliado, variando os tempos de 0,25 a 2,0 s, que corresponde a uma variação de 8,25 a 66 μL . Com o tempo de inserção do reagente em 0,50 s equivalente a 16,5 μL , foi processado um conjunto de soluções de referência de cloreto.

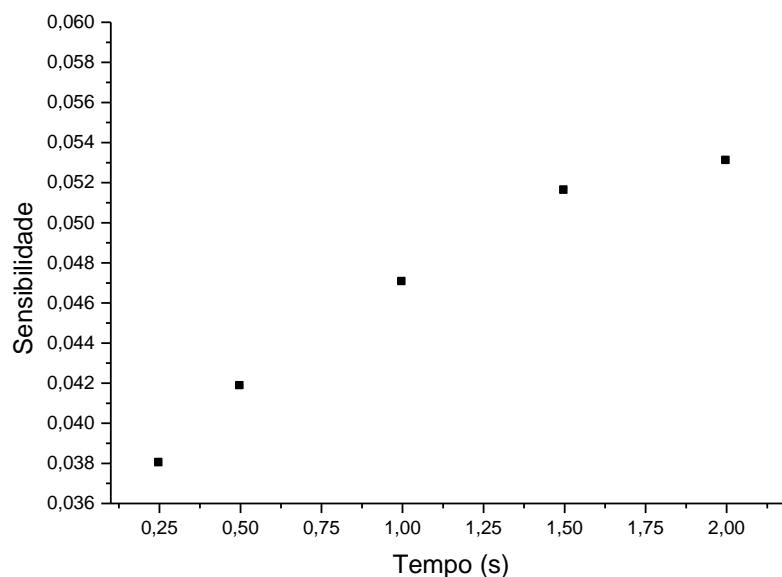


FIGURA 13: Efeito do volume da solução de referência sobre a sensibilidade. Soluções de referência contendo 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mg L⁻¹ de Cl⁻. Tempo de inserção do reagente: 0,5 s; Bobina-50 cm. Vazão 33 $\mu\text{L s}^{-1}$.

O gráfico da figura 13 mostra que a sensibilidade tende a aumentar até aproximadamente 1,5 s, que corresponde ao volume de 49,5 μL . Em vista desse resultado, este volume foi selecionado para dar continuidade ao trabalho. Observa-se que nesta faixa de volumes, a resposta apresentou um comportamento linear, o que difere da resposta quando a inserção da amostra é feita com loop.

3.1.4 Estudo do comprimento da bobina

Os primeiros estudos foram realizados usando uma bobina de 50 cm. Considerando que o comprimento da bobina pode afetar o sinal analítico devido ao processo de mistura amostra/reagente e também devido à dispersão, foi realizado um estudo de comprimento de bobina de reação. Os testes foram realizados empregando um volume fixo de amostra (49,5 μL) e reagente (16,5 μL) conforme estudos apresentados anteriormente. Os comprimentos da bobina de reação foram 25, 50 e 75 cm. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 14.

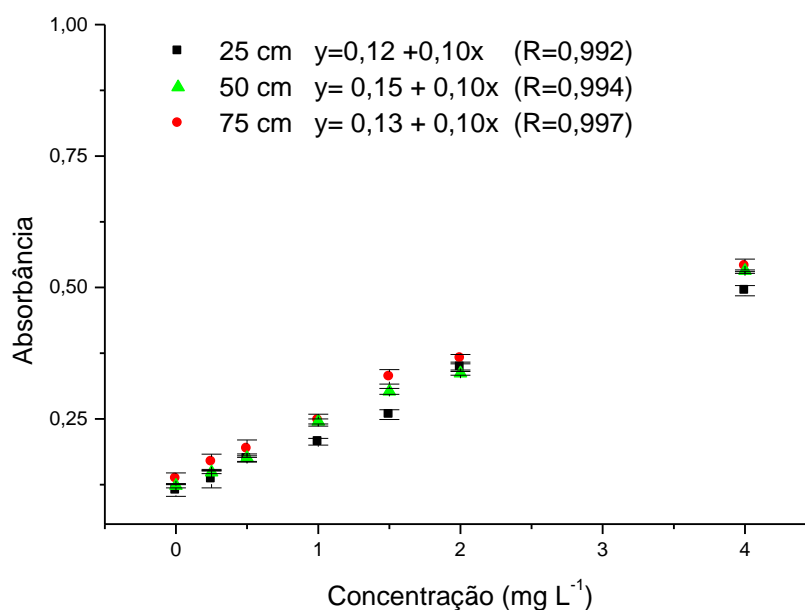


FIGURA 14: Efeito do comprimento da bobina de reação. Soluções de referência contendo 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mg L⁻¹ de Cl⁻. Tempo de inserção da amostra: 1,0 s; Tempo de inserção do reagente: 0,5 s; Bobina com comprimentos de 25, 50 e 75 cm. Vazão 33 $\mu\text{L s}^{-1}$.

Os resultados revelaram que a variação do comprimento da bobina não afetou a sensibilidade do sistema de forma significativa, entretanto houve uma resposta linear melhor para o comprimento de 75 cm, então este foi selecionado.

3.1.5 Estudo do número de ciclos de amostragem

O número de ciclos define o volume da zona da amostra. Então, para finalizar a otimização do sistema foram realizados experimentos variando este parâmetro de 5 a 20 ciclos de amostragem. A Figura 15 mostra um aumento da sensibilidade (coeficiente angular das curvas analíticas) até 15 ciclos, mantendo-se praticamente constante para valores maiores. Neste caso, o volume da zona da amostra era de 990 μL . O volume do reator era de 375 μL e o volume total da cela de fluxo era em torno de 500 μL , portanto o volume total do sistema era de 875 μL . Em princípio, o

máximo obtido para uma zona de amostra com volume de 990 μL , está de acordo com o conceito de volume infinito da zona da amostra. Isto é, quando o volume da zona da amostra é da ordem do volume do percurso analítico incluindo a cela de fluxo, o efeito de dispersão se torna invariante, e a magnitude do sinal não depende mais do volume da zona da amostra.

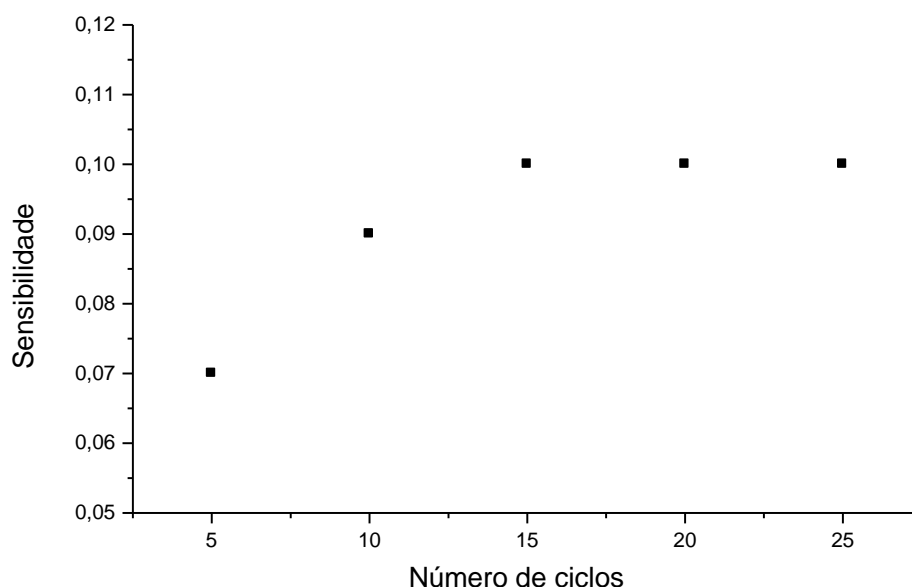


FIGURA 15: Efeito do número de ciclos de amostragem sobre a sensibilidade. Soluções de referência contendo 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mg L^{-1} de Cl^- ; Tempo de inserção da amostra: 1,5 s; Tempo de inserção do reagente: 0,5 s; Bobina 75 cm; Vazão 33 $\mu\text{L s}^{-1}$.

Na Figura 16 é mostrada a curva analítica obtida empregando os parâmetros selecionados em função dos experimentos discutidos. Observa-se uma resposta linear na faixa de concentração de 0,25 a 4,0 $\text{mg L}^{-1}\text{Cl}^-$ ($R = 0,997$) e coeficiente angular $S = 0,10$. Empregando os parâmetros obtidos com esta curva analítica, podemos estimar um limite de detecção de 0,12 $\text{mg L}^{-1}\text{Cl}^-$ de acordo com o critério $3\sigma/S$, onde σ é o desvio padrão do branco.

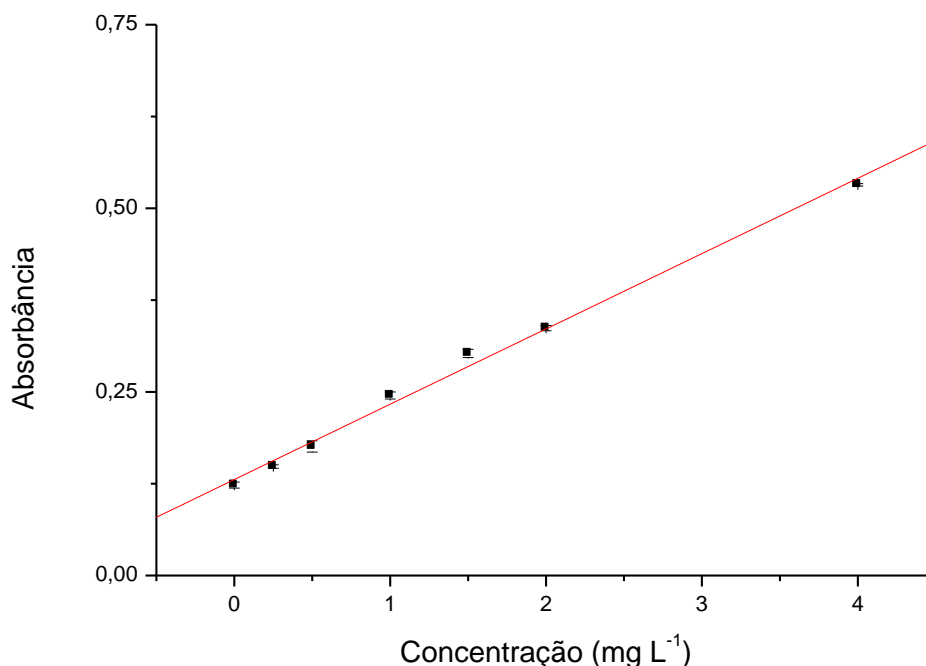


FIGURA 16: Curva analítica obtida com os parâmetros otimizados para o primeiro módulo. Soluções de referência contendo 0,0; 0,25; 0,5 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mg L⁻¹ de Cl⁻. Tempo de inserção da amostra: 1,0 s; Tempo de inserção do reagente: 0,5 s; Bobina-75 cm; Número de ciclos -15; Vazão 33 µL s⁻¹.

3.1.6 Aplicação do sistema otimizado: Material de referência certificado

Empregando as condições experimentais otimizadas, determinou-se a concentração de cloreto em amostras do material de referência. Com o procedimento proposto foi encontrado o valor de 4,10 mg L⁻¹ (sd ±0,03), sendo que o valor certificado é 4,02 mg L⁻¹. Este valor foi encontrado com os dados utilizados no preparo da solução do material certificado (150 mg de material certificado para 50 mL de solução) portanto há uma boa concordância entre os resultados. O sistema demonstrou boa estabilidade e repetibilidade, apresentando um coeficiente de variação de 1,7 % (n= 15) para uma solução de referência contendo 5,0 mg L⁻¹ de cloreto. Na tabela 10 podemos verificar as características do sistema proposto.

TABELA 2. Figuras de mérito do primeiro módulo de análise.

Parâmetro	Método Proposto
Faixa linear (mg L⁻¹)	0,25 – 4,0
Coeficiente linear (R)	0,997
Geração de efluente (mL) *	2,4
Limite de detecção (mg.L⁻¹)	0,12
Consumo de Reagente de cloreto (mg) [Hg(SCN)₂]	1,49
Frequência analítica (Det h⁻¹)	50

* Valores encontrados por determinação

3.2 Estudos realizados empregando o segundo módulo de análise.

A reação, para formar o composto a ser monitorado, ocorria em meio ácido. Como as amostras e as soluções de referências foram preparadas em solução de carbonato de amônio, então ocorria a liberação de CO₂ no interior do reator. A presença de microbolhas de gás na cela de fluxo afetava a precisão dos resultados, então para evitar este efeito, as amostras e as soluções de referência foram previamente acidificadas com ácido nítrico. Esta etapa feita manualmente, além de ser um trabalho adicional poderia ser uma fonte de erro, então para contornar esta deficiência foi desenvolvido o módulo de análise mostrado na Figura 9. O sistema da Figura 8 trabalhava com pressão negativa ao longo de todo o percurso analítico (menor que a atmosférica), pois a bomba peristáltica foi colocada depois do detector.

O módulo de análise mostrado na Figura 9 é um sistema misto. A inserção da amostra e dos reagentes era feita por aspiração, mas o deslocamento para o

detector era feita com pressão positiva. Para isso, a bomba peristáltica foi colocada antes do detector. Trabalhando com pressão interna superior a da atmosfera, permitiu o emprego de uma câmara com membrana permeável a gás, para remover as bolhas de CO_2 liberadas devido a presença de carbonato de amônio nas amostras e nas soluções de referência. A geometria da cela utilizada neste módulo, foi projetada para melhorar o efeito de transmissão de luz e a não retenção das bolhas que eventualmente alcançassem a cela. Os resultados dos estudos realizados para a otimização desse sistema são apresentados a seguir.

3.2.1. Avaliação do efeito do volume da amostra.

Tendo em vista que o volume das alíquotas da amostra poderia ter efeito significativo sobre a magnitude do sinal analítico, este foi o primeiro parâmetro estudado. Para isso, o tempo de inserção das alíquotas da amostra foi variado entre 0,5 e 2,0 s, portanto, o volume variou de 15 a 60 μL . Neste caso, manteve-se o tempo de inserção do reagente fixo em 0,5 s (15 μL)

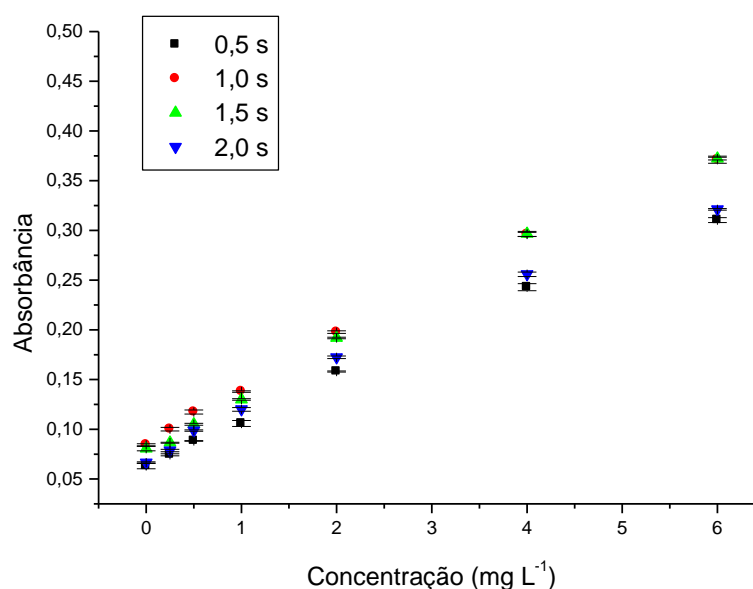


FIGURA 17: Efeito do tempo de inserção do volume da amostra. Curvas analíticas obtidas com soluções de referência contendo 0,0; 0,25; 0,5 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L^{-1} de Cl^- ; Ciclos de amostragem: 5; Vazão- 30 $\mu\text{L s}^{-1}$.

Os resultados destas curvas indicam que a variação do volume das alíquotas inseridas, não apresentou efeito significativo no sinal. Conforme mostra a Tabela 4, as curvas praticamente representam respostas linear idênticas, então escolheu-se tempo de 1,0 s para acionamento da válvula usada para inserção da amostra, o qual correspondia ao volume de 30 μL .

TABELA 3. Características analíticas. Efeito do volume da amostra.

Tempo de inserção do volume da amostra	Equação Linear	R ^a	LD ^b (mg L ⁻¹)
0,5	$Y = (0,07 \pm 0,003) + (0,04 \pm 0,001)X$	0,998	0,2
1,0	$Y = (0,09 \pm 0,004) + (0,05 \pm 0,002) X$	0,997	0,06
1,5	$Y = (0,08 \pm 0,005) + (0,05 \pm 0,002) X$	0,997	0,13
2,0	$Y = (0,07 \pm 0,005) + (0,04 \pm 0,002) X$	0,996	0,06

^a R = Coeficiente de correlação linear

^b LD = Limite de detecção

A curva analítica mostrada na Figura 18 indica que nestas condições, o sistema apresentou resposta linear na faixa de concentrações de 0,25 a 6,0 mg L⁻¹.

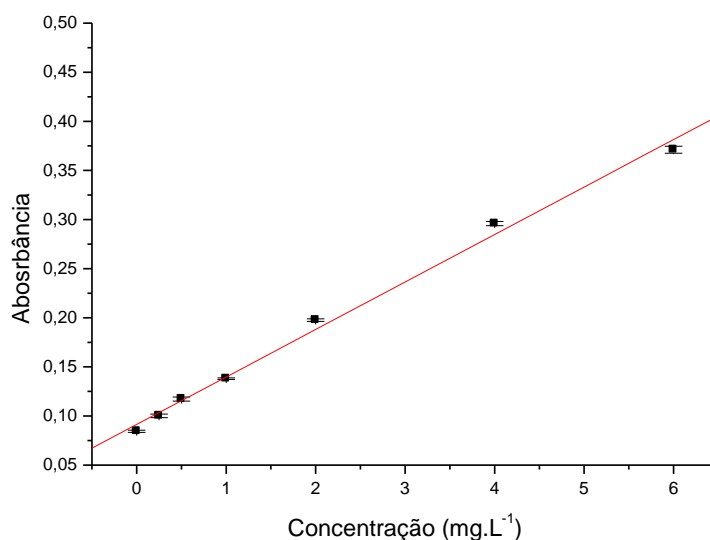


FIGURA 18: Curva analítica. Avaliação do tempo de inserção da amostra. Soluções de referência contendo 0,0; 0,25; 0,5 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L⁻¹ de Cl⁻. Tempo de inserção da amostra: 1,0; Tempo de inserção do reagente: 0,5 s; Ciclos de amostragem: 5; Vazão 30 $\mu\text{L s}^{-1}$.

3.2.2. Avaliação do volume do reagente

Após estabelecer o volume das alíquotas da amostra, partiu-se para a verificação da influência da variação da alíquota do volume de reagente. Nesse estudo o tempo de inserção da solução de reagente foi variado entre 0,25 e 1,0 s, sendo o tempo de inserção da amostra fixado em 1,0 s (30 μL). As curvas da Figura 19 e as respectivas equações de regressão linear mostradas na Tabela 5, indicam que não houve ganho significativo de sensibilidade para os volumes de 7,5 a 30 μL .

O aumento do volume das alíquotas da solução do reagente causou um aumento do sinal do branco. Este feito poderia ser esperado considerando-se que a solução apresenta coloração. O tempo de 1,0 s que permitia a inserção de um volume de 30 μL por ciclo de amostragem foi selecionado.

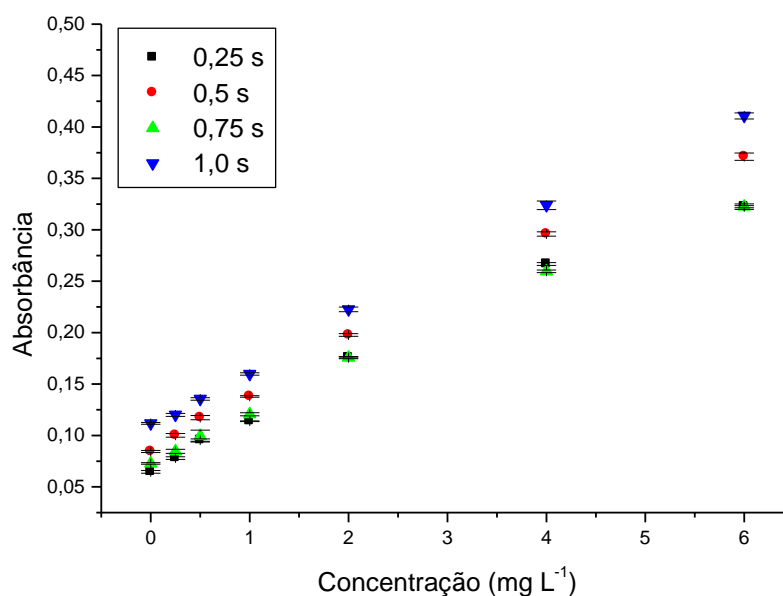


FIGURA 19. Efeito do tempo de inserção da solução do reagente. Curvas analíticas obtidas com soluções de referência contendo 0,0; 0,25; 0,5 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L^{-1} de Cl^- ; Ciclos de amostragem: 5; Vazão 30 $\mu\text{L s}^{-1}$.

TABELA 4. Características analíticas. Efeito do volume de reagente.

Tempo de inserção do volume do reagente	Equação Linear	R ^a	LD ^b (mg L ⁻¹)
0,25	$Y = (0,07 \pm 0,007) + (0,04 \pm 0,001)X$	0,992	0,09
0,5	$Y = (0,09 \pm 0,005) + (0,05 \pm 0,002) X$	0,997	0,07
0,75	$Y = (0,08 \pm 0,005) + (0,04 \pm 0,002) X$	0,996	0,05
1,0	$Y = (0,11 \pm 0,003) + (0,05 \pm 0,001) X$	0,999	0,05

^a R = Coeficiente de correlação linear

^b LD = Limite de detecção

A curva mostrada na Figura 20 foi obtida com os parâmetros selecionados anteriormente, e comprova que os parâmetros selecionados até o presente, isto é, volumes das alíquotas da solução de amostra e de reagente, ambos de 30 µL, permite obter ótima resposta linear e um baixo nível de ruído. No processo de multicomutação implementado, as alíquotas da amostra e da solução do reagente foram inseridas sequencialmente. Em vista disso, a mistura ocorria por dispersão mútua, portanto alíquotas de menor volume facilitaram a mistura, o que resultou em efeito benéfico observado na repetibilidade dos resultados. Este efeito pode ser percebido analisando as barras de erro na curva analítica da Figura 20.

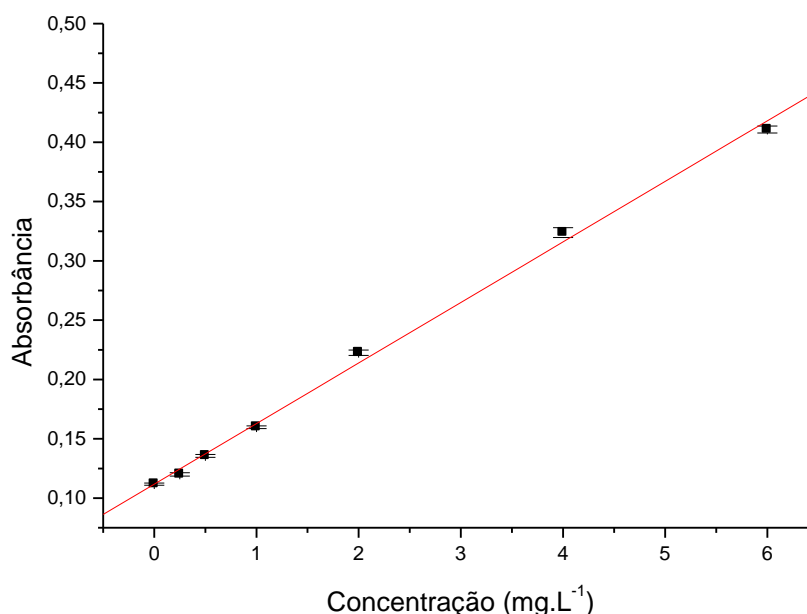


FIGURA 20: Curva analítica. Avaliação do tempo de inserção do reagente. Soluções de referência contendo 0,0; 0,25; 0,5 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L⁻¹ de Cl⁻ de Ciclos de amostragem:5; Vazão 30 µL s⁻¹.

3.2.3. Efeito do número de ciclos de amostragem

Após a definição do volume da alíquota da amostra (30 μL), e da solução do reagente (30 μL), foram realizados experimentos para a definição do número de ciclos de amostragem. Nos estudos anteriores foi estabelecido 5 ciclos de amostragem, isto é, cinco acionamentos seqüenciais das válvulas V_1 e V_2 (Figura 9). Neste estudo realizou-se a variação do número de ciclos de 5 a 20. As curvas mostradas na Figura 21, indicam que não houve ganho de sensibilidade com o aumento do número de ciclos. Este efeito é corroborado pelas equações de regressão linear mostradas na Tabela 6.

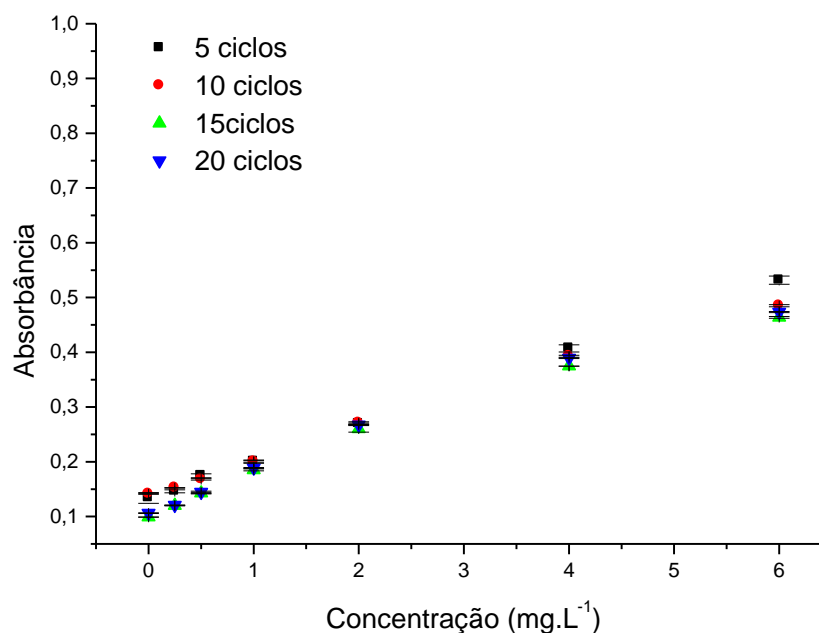


FIGURA 21: Curvas analíticas. Variação do número de ciclos. Soluções de referência contendo 0,0; 0,25; 0,5 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L^{-1} de Cl^- . Tempo de inserção da amostra: 1,0; Tempo de inserção do reagente: 1,0 s; Vazão 30 $\mu\text{L s}^{-1}$.

TABELA 5. Características analíticas. Efeito do número de ciclos amostragem.

Número de ciclos	Equação linear	R ^a	LD ^b
5	$Y=(0,135\pm 0,002) + (0,067\pm 0,0008) * X$	0,999	0,04
10	$Y=(0,143\pm 0,005) + (0,060\pm 0,002) * X$	0,998	0,05
15	$Y=(0,115\pm 0,009) + (0,061\pm 0,003) * X$	0,993	0,04
20	$Y=(0,118\pm 0,001) + (0,063\pm 0,003) * X$	0,992	0,04

^a Coeficiente de correlação linear

^b Limite de detecção

Conforme indicado na Figura 7, a cela de fluxo empregada no módulo de análise da Figura 9 tinha um volume interno de 160 µL. O tubo de bombeamento tinha comprimento de 200 mm, e diâmetro interno de 1,0 mm. Portanto, o volume era de 160 µL. A linha de fluxo (B) que conectava o tubo de bombeamento à cela de fluxo tinha um comprimento de 200 mm e diâmetro interno de 0,8 mm. Portanto o volume interno era de 128 µL. Desse modo, o volume operacional do módulo de análise era de 480 µL. Em cada ciclo de amostragem era inserido uma alíquota da amostra e uma do reagente, ambas com volume de 30 µL. Portanto o volume total da zona da amostra no ato da inserção era de 300 µL. Considerando-se que não houve diferença significativa em sensibilidade, aumento o volume da zona da amostra, poderíamos imaginar que com 5 ciclos de amostragem já estava na condição de volume infinito. Entretanto, o volume da zona da amostra é menor do que o volume operacional do módulo de análise. Este efeito difere do usualmente observado em sistemas FIA, incluindo o módulo de análise apresentado na Figura 8.

O módulo de análise empregado neste experimento emprega uma estrutura não usual em multicomutação, isto é, a etapa de amostragem é feita por aspiração, mas o deslocamento é feito por bombeamento. O efeito observado neste caso difere do usual e será reestudado no futuro.

3.2.4. Determinação de cloreto em amostras de coque de petróleo.

Empregando as condições experimentais otimizadas, determinou-se a concentração de cloreto em sete amostras de coque de petróleo e em material de referência BCR 181 (Coking coal). Os valores encontrados nas amostras variaram de aproximadamente 0,5 a 2,65 mg L⁻¹ de cloreto. Para o material certificado, o valor encontrado foi de 4,05 mg L⁻¹, sendo concordante com o valor esperado, demonstrando assim a eficiência do procedimento proposto. A Tabela 6 apresenta os resultados das amostras de coque de petróleo e de material certificado processadas no sistema proposto.

TABELA 6. Determinação de cloreto em amostras de coque de petróleo

Amostra	Método proposto (mg L⁻¹)
Coque 1	0,60±0,02
Coque 2	0,48±0,03
Coque 3	0,91±0,04
Coque 4	2,64±0,05
Coque 5	1,45±0,02
Coque 6	1,15±0,01
Coque 7	0,49±0,03
BCR 181	4,05 ± 0,01

O sistema apresentou boa estabilidade com uma frequência analítica de 50 determinações por hora. A cela de fluxo construída para este módulo de análise apresentou um ótimo desempenho em relação a não retenção de bolhas melhorando a precisão dos sinais analíticos. Dessa forma, obteve-se um coeficiente

de variação de 0,8 % (n= 15) para uma solução de referência contendo 2,0 mg L⁻¹ de cloreto. A Tabela 7 apresenta as características analíticas obtidos para o sistema proposto.

TABELA 7. Figuras de mérito do segundo módulo de análise.

Parâmetro	Método Proposto
Faixa linear (mg L⁻¹)	0,25 – 6,0
Coefficiente linear (R)	0,999
Limite de detecção (mg.L⁻¹)	0,04
Consumo de Reagente de cloreto (mg)	0,9
Geração de efluente (mL) *	2,2
Frequência analítica (Det h⁻¹)	50

* Valores encontrados por determinação

Além disso, o sistema empregando multicomutação favoreceu menor manipulação das soluções, baixo consumo de amostra e reagentes proporcionando menor geração de efluentes. Essas características são fundamentais visto que houve necessidade do uso de reagente tóxico. Mesmo com redução na geração de efluentes, os resíduos gerados foram armazenados e encaminhados ao Laboratório de Tratamento de Resíduos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA).

Conclusões

4. CONCLUSÕES

O procedimento proposto aplicando o conceito de multicomutação e detecção fotométrica apresentou desempenho analítico satisfatório para a determinação de cloreto em amostras de coque de petróleo.

O módulo de análise desenvolvido apresentou uma estrutura de fácil implementação e boa estabilidade, além de permitir a execução de todas as etapas através de programa computacional. A reação clássica de determinação do cloreto foi utilizada por ser de fácil execução e rápida resposta analítica.

O primeiro módulo de análise desenvolvido apresentou bom desempenho, entretanto exigia uma etapa de acidificação *off-line* das soluções de referência e das amostras. No segundo módulo foi incluída uma etapa de separação de gás, eliminando a etapa de acidificação, melhorando a precisão dos resultados. Com isto, uma boa resposta linear foi obtida assim como uma considerável redução no consumo de reagentes e como consequência, o volume de efluentes, fator de grande importância, uma vez que $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ é utilizado no procedimento

Para a detecção foi construído um fotômetro usando LED como fonte de radiação e um fotodiodo como detector. Esse sistema de detecção destaca-se pela simplicidade, baixo custo e tamanho compacto permitindo a miniaturização do sistema em fluxo.

Os resultados obtidos permitem concluir que o procedimento empregando multicomutação em fluxo é viável para determinação de cloreto em amostras complexas como coque de petróleo, decompostas por combustão iniciada por micro-ondas. Vale ressaltar a importância do processo pela qual as amostras foram preparadas, permitindo a aplicação da análise em fluxo em amostras não usualmente analisadas em FIA e multicomutação. Dessa forma, o trabalho confirma a possibilidade de investigações futuras.

Referências

REFERÊNCIAS

1. PETROBRÁS. Disponível em: <http://www.petrobras.com/ptcm/appmanager/ptcm/dptcm?_nfpb=true&_pageLabel=petr_com_area_detalhe&idConteudoPrincipal=area_detalhe_00002>. Acesso em: 28 jan. 2010.
2. MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 2001. Dissertação (Mestrado em planejamento energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
3. NEIVA, J. **Conheça o petróleo e outras fontes de energia**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico. ed. 4, 1983, p.327.
4. OXBOW CORPORATION: the world's leader in solid fuel supply and book materia llogistics. Disponível em: <<http://www.oxbow.com/ContentPageSSL.as?FN=ProductsPetroleumCoke&TS=3&MS=16&oLang=>>>. Acesso em: 26 jan. 2010.
5. SPEIGHT, J. G., **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New York: John Wiley & sons, 2001. 461 p
6. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for salt in crude oil (potentiometric method)**. West Conshohocken, EUA: ASTM D 6470, 1999 (reapproved 2004). 6p.
7. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for salt in crude oil (electrometric method)**. West Conshohocken, EUA: ASTM D 3220, 1999 (reapproved 2004). 6p.
8. FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G. Microwave assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, v.76, p. 3525–3529, 2004.
9. ROCHA, F. R. P; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. S.; SANTOS, J. L. M. Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends. **Analytica Chimica Acta**, v. 468 (1), p.119 –131, 2002.
10. LAVORANTE, A. F.; FERES, M. A.; REIS. B. F. Multicommutation in flow analysis: A versatile tool for the development of the automatic analytical procedure focused on the reduction of reagent consumption. **Spectroscopy Letters**, v. 39 (6), p. 631, 2006.

11. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard terminology relating to petroleum, petroleum products and lubricants**. West Conshohocken, EUA: ASTM D 4175, p.4.
12. SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New York: John Wiley & sons, 2002. 461 p.
13. SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New York: John Wiley & sons, 2002. 2 p.
14. ELIE ABADIE. Processos de refino: A indústrias do petróleo e energia. Curitiba: UNICENP. Disponível em: <<http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/termodinamica.pdf>> Acesso em: 03 nov. 2009.
15. XIII Simpósio de Engenharia de Produção da UNESP, 2006, Bauru. Anais eletrônicos. Bauru, 2006. Disponível em: < http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/288.pdf >. Acesso em: 10 de jan. 2010.
16. Annual Book of ASTM Standards: ASTM D 4175-96, 1996.
17. SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New York: John Wiley & sons, 2002. p. 351-353.
18. GARY, J. H.; HANDWEK, G. E. **Petroleum Refining – Technology and economics 4th**. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 67-81.
19. BHATIA, S.; SHARMA, D. K. Emerging role of biorefining of heavier crude oils and integration of biorefining with petroleum refineries in the future. **Petroleum science and technology**, v. 24, p. 1125-1159, 2006.
20. SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New York: John Wiley & sons, 2001. 25 p.
21. GARY, J. H.; HANDWEK, G. E. **Petroleum Refining – Technology and economics 4th**. New York: Marcel Dekker, 2001. 455 p.
22. BRYES, R. W. Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion of heat-transfer due to impurities in steam-raising fuel. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 22, p. 29-120, 1996.
23. JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C. Corrosion and its control in petroleum refineries – a review. **Corrosion Prevention & Control**, v. 14 (12), p.123-31, 1995.

24. PETROBRÁS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos/para-o-seu-negocio/industrial/>> Acesso em: 28 jan. 2010.
25. SILVA, C. R. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos para a determinação de cloreto e demanda química de oxigênio em águas**. 2005. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2005
26. SKEGGS JÚNIOR, L. T. An automatic method for colorimetric analysis. **American Journal of Clinical Pathology**, ed. 28, p. 311-22, 1957.
27. RUZICKA, J.; HANSEN, E. Flow injection analysis: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 781, p. 145, 1975.
28. LEITE, O. D.; FATIBELLO-FILHO, O.; ROCHA, F. R. P. Um experimento de análise em fluxo envolvendo reações enzimáticas e quimiluminescência. **Química Nova**, v. 27, p. 337, 2004.
29. PASQUINI, C.; FACCHIN, I. Extração de líquido-líquido em sistema de fluxo. **Química Nova**, v. 21, p. 60, 1998.
30. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.; **Flow Injection Analysis**. New York: John Wiley & sons, ed.2, 1988.
31. REIS, B. F. Análise química por injeção em fluxo: Vinte anos de desenvolvimento. **Química Nova**, v. 19 (1), p.51-58, 1996.
32. KRONKA, E. A. M.; REIS, B. F.; VIEIRA, J. A.; BLANCO, T.; GERVASIO, A. P. G. Multicomutação e amostragem binária em análise química em fluxo. Determinação espectrofotométrica de ortofosfato em águas naturais. **Química Nova**, v. 20, p.372, 1997.
33. BERGAMIM FILHO, H.; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G. A new device for improving sensibility abs stabilization analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 97, p. 427, 1978.
34. BERGAMIM FILHO, H.; KRUG, F. J.; REIS, B. F. Merging zones in flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 101 (1), p. 17-23, 1978.
35. ZAGATTO, E. A.; JACINTHO, A. O.; MORTATTI. J.; BERGAMIM FILHO, H. An improved flow injection determination of nitrite in waters by using intermittent flows. **Analytica Chimica Acta**, v. 120 (1), p. 399-403, 1980.

36. REIS, B. F.; JACINTHO, A. O.; MORTATTI, J.; KRUG, F. J.; ZAGATTO, E. A. G.; BERGAMIN FILHO, H.; PESSEDA, L. C. R. One-trapping processes in flow-injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 123, p. 221, 1981.
37. REIS, B. F.; GINE, M. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. Multicommutation in flow analysis. Parte I: Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. **Analytica Chimica Acta**, v. 293, p. 129, 1994.
38. REIS, B. F.; BERGAMIN FILHO, H. Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo. **Química Nova**, v. 16, p. 570, 1993.
39. KRUG, F. J.; BERGAMIN FILHO, H.; ZAGATTO, E. A. G. Commutation in flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 179, p.103, 1978.
40. RUZICKA, J.; STEWART, W. B.; ZAGATTO, E. A. G. Flow injection analysis. 4. Stream sample splitting and its application to continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 81, p. 387, 1976.
41. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.; MOSBACK, E. A. Exchange of comments – pumping pressure and reagent consumption in flow injection analysis. **Analytical Chemistry**, v. 49, p. 1858, 1977.
42. AWES, D. J. M.; MILLIGAN, G. A.; NEWTON, R. A novel approach to non-segmented flow analysis. Part 1: An experimental system. **The Journal of Automatic Chemistry**, v. 9, p.179, 1987.
43. ROCHA, F. R. P. Determinações seqüenciais em sistemas de injeção em fluxo empregando multicomutação e multidetecção. 2001. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
44. NIKOLIC, S. D; MILOSAVLJEVIC, E. B; HENDRIX, J. L; NELSON, J. H. Indirect determination of chloride by gas-diffusion flow-injection with amperometric detection. **Analyst**, v. 116 (1), p.49-52, 1991.
45. WILKE, S; FRANZKE, H; MULLER, H. Simultaneous determination of nitrate and chloride by means of flow injection amperometry at the membrane-stabilized water nitrobenzene interface. **Analytica Chimica Acta**, v. 268 (2), p. 285-292, 1992.
46. LOLIC, A; NIKOLIC-MANDIC, S; POLIC, P. Optimization and application of the gas-diffusion flow injection method for the determination of chloride. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 66 (9), p.637-646, 2001.
47. ALVARES-RIBEIRO, L. M. B. C; MACHADO, A. A. S. C. Optimization of a bipotentiometric flow injection analysis system for simultaneous determination of calcium and chloride ions in natural waters. **Analyst**, v. 123 (4), p. 653-659, 1998.

48. ANDRADE-EIROA, A; ERUSTES, J. A; FORTEZA, R; CERDA, V; LIMA, J. L. F. C. Determination of chloride by multisyringe flow injection analysis and sequential injection analysis with potentiometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 467 (1-2), p. 25-33, 2002.
49. SANTOS, E.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; COUTO, C.; ARAÚJO, A. N.; PIMENTEL, M. F.; SILVA, V. L. Sequential injection analysis of chloride and nitrate in waters with improved accuracy using potentiometric detection. **Talanta**, v. 63, p. 721-727, 2004.
50. HERRERO, A; ATIENZA, J; MAQUIEIRA, A; PUCHADES, R. Flow-injection spectrophotometric determination of calcium, phosphate and chloride-ions in milk. **Analyst**, v. 117 (6), p.1019-1024, 1992.
51. CIRELLOEGAMINO, J; BRINDLE, I. D. Determination of chloride-ions by reaction with mercury thiocyanate in the absence of iron (iii) using a uv-photometric, flow-injection method. **Analyst**, v.120 (1), p.183-186, 1995.
52. CHEREGI, M; DANET, A. F. Flow injection determination of chloride ions with spectrophotometric detection. **Analytical letters**, v. 30 (15), p. 2847-2858, 1997.
53. CHALK, S. J; TYSON, J. F. Determination of chloride by flow injection spectrophotometry with membrane reagent introduction. **Analytica Chimica Acta**, v. 366 (1-3), p.147-153, 1998.
54. ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P. B.; REIS, B. F. An improved flow system spectrophotometric determination of anions exploiting multicommutation and multidetection. **Analytica Chimica Acta**, v. 438, p. 11-19, 2001.
55. SILVA, C. R.; VIEIRA, H. J.; CANAES. L. S.; NÓBREGA, J. A.; FATBELLO-FILHO, O. Flow injection spectrophotometric method for chloride determination in natural waters using Hg(SCN)₂ immobilized in epoxy resin. **Talanta**, v. 65, p. 965-970, 2005.
56. MAYA, F; ESTELA, J. M; CERDA, V. Spectrophotometric determination of chloride in waters using a multisyringe flow injection system. **Talanta**, v. 74 (5), p. 1534-1538, 2008.
57. MAYA, F; ESTELA, J. M; CERDA, V. Multisyringe flow injection analysis hyphenated with liquid core waveguides for the development of cleaner spectroscopic analytical methods: Improved determination of chloride in waters. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 394 (6), p. 1577-1583, 2009.
58. IWASAKI, I.; UTSUMI, S.; HAGINO, K.; OZAWA, T. A new spectrophotometric method for the determination of small amounts of chloride using the mercuric thiocyanate method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v.29, (8), p. 860-864, 1956.

59. FLORENCE, T. M.; FARRAR, Y. J. Spectrophotometric determination of chloride at parts-per-billion level by mercury(II) thiocyanate method. **Analytica Chimica Acta**, v. 54 (2), p. 373-377, 1971.
60. ANASTAS, P. T.; WARNER, J.; **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford University Press: Oxford, 1998.
61. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for determination of organic chloride content in crude oil**. West Conshohocken, EUA: ASTM D 4929, 2000, 8p.
62. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for chlorine in new and use petroleum products (bomb method)**. West Conshohocken, EUA: ASTM D 808, 2000, 4p.
63. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for chloride determination in coal by oxidative hydrolysis microcoulometry**. West Conshohocken, EUA: ASTM D 6721, 2001, 4p.
64. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for total chloride determination in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method**. West Conshohocken, EUA: ASTM D 4208, 2002, 4p.
65. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Annual Book of Standards**. West Conshohocken, EUA: ASTM D 04208, 2002, 4p.
66. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Annual Book of Standards**. West Conshohocken, EUA: ASTM D 2361, 2002, 2p.
67. MESTER, Z.; STURGEON, R. **Sample Preparation for Trace Element Analysis**. Amsterdam: Elsevier, 2003. 1286p.
68. SUCEK, Z.; POVONDRA, P., **Methods of decomposition in inorganic analysis**. Boca Raton: CRC Press, 1989. 332 p.
69. PEREIRA, J. S. F.; DIEH L. O. L.; DUARTE F. A.; SANTOS M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; DRESSLER V. L.; FLORES, E. M. M. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. **Journal of Chromatography A**, v. 1213, p. 249–252, 2008.
70. BARIN J. S.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G. Trends in sample preparation using combustion techniques. In: **Trends in Sample Preparation**. New York: Nova Science Publishers, 2006. v. 1, p. 73–114.
71. MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 183–188, 2006.

72. MORAES, D. P.; MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Application of microwave-induced combustion in closed vessels for carbon-black containing elastomers decomposition. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1065–1071, 2007.

73. FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique. **Analytical Chemistry**, v. 80, p. 1865–1870, 2008.

74. ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; PANIZ, J. N. G.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Chlorine determination in petroleum coke using pyrohydrolysis and DR-CICP-MS. **At. Spectrum**, v. 9, p.157–164, 2008.

75. MELLO, P. A.; GIESBRECHT, C. K.; ALENCAR, M. S.; MOREIRA, E. M.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel microwave-induced combustion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, p. 1623–1632, 2008.

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

77. GREENBER, A.E.; CLEDSCERI, L.S.; EATON, A.D. Standard Methods for examinations of water and wasterwater. Washington: American public. Health Association, 1992.