



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE ÂNIOS EM AMOSTRAS DE RESÍDUOS  
DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS POR CROMATOLOGRAFIA  
IÔNICA**

**Discente: Paola Cristiane de Costa de Azevedo**

**Orientador: Eduardo Sidinei Chaves**

**Coorientador: Gilberto da Silva Coelho Junior**

Florianópolis  
Dezembro/2019

Paola Cristiane de Costa de Azevedo

**DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS EM AMOSTRAS DE RESÍDUOS DA  
INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS POR CROMATOGRAFIA IÔNICA**

Projeto de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)  
apresentado ao Departamento de Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Orientador: Eduardo Sidinei Chaves**

**Coorientador: Gilberto da Silva Coelho Junior**

Florianópolis  
Dezembro/2019

## AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Química pelas oportunidades concedidas. A Pró-Reitoria de Assuntos Estudantis (PRAE) pelo auxílio financeiro durante minha graduação.

Ao meu orientador Prof. Dr. **Eduardo Sidinei Chaves** por ter aceitado me receber em seu grupo de alunos apesar de não me conhecer, por ter passado a mim tanto conhecimento, pelo incentivo, por estar sempre presente e disponível e por acreditar que ao final tudo seria um sucesso! Ao meu coorientador e doutorando **Gilberto da Silva Coelho Junior** pelos ensinamentos, por estar sempre à disposição, pelas risadas e pela paciência.

A todos os professores do laboratório LEMA por todos os ensinamentos, conversas e conselhos. A todos os amigos que tive o prazer de conhecer no laboratório LEMA e no curso, especialmente aqueles que me acompanham desde o início da graduação, pelas risadas, pelo apoio, pelas conversas, conselhos e incentivo.

Aos meus pais **Marcio Lucas de Azevedo** e **Carolina de Costa de Azevedo** pelo apoio e compreensão durante todos esses anos de graduação e toda a minha vida!

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>13</b>
2.1. Petróleo e a indústria petrolífera.....	13
2.2. Cascalho de perfuração – composição e problemática associada.....	15
2.3. Borra oleosa – composição e problemática associada .....	16
2.4. Determinação de ânions .....	17
2.4.1. Potenciometria - Eletrodos íon seletivos .....	17
2.4.2. Cromatografia iônica.....	18
2.5. Preparo de amostra para cromatografia iônica .....	20
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
3.1. Objetivo geral .....	24
3.2. Objetivos específicos.....	24
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>25</b>
4.1. Amostra.....	25
4.2. Instrumentação.....	26
4.3. Reagentes .....	27
4.4. Procedimento .....	27
4.4.1. Curva de calibração .....	27
4.4.2. Otimização dos parâmetros de extração.....	27
4.4.3. Verificação da exatidão.....	28
4.5. Segurança no laboratório .....	28
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>29</b>
5.1. Seleção dos analitos e curva de calibração.....	29
5.2. Otimização dos parâmetros de extração.....	30
5.2.1. Avaliação do tempo de exposição do ultrassom.....	30

<b>5.2.2. Avaliação do tempo de agitação com vórtex .....</b>	<b>31</b>
<b>5.2.3. Avaliação da temperatura de extração .....</b>	<b>32</b>
<b>5.2.4. Avaliação da massa de amostra utilizada .....</b>	<b>34</b>
<b>5.3. Parâmetros de mérito.....</b>	<b>35</b>
<b>5.4. Verificação da exatidão do método .....</b>	<b>36</b>
<b>5.4.1. Testes de recuperação.....</b>	<b>36</b>
<b>5.4.2. Análise de material de referência.....</b>	<b>36</b>
<b>5.4.2. Comparação com diferentes técnicas analíticas.....</b>	<b>37</b>
<b>5.4.3. Aplicação analítica .....</b>	<b>38</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>40</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação esquemática dos setores de uma indústria petrolífera. ...**13**
- Figura 2** - Representação esquemática dos principais componentes de um cromatógrafo iônico. ....**19**
- Figura 3** - Procedimentos de preparo de amostra comumente utilizados para análise por IC, com base no estado físico da amostra. ....**21**
- Figura 4** - Amostras utilizadas para desenvolvimento do método proposto. ....**25**
- Figura 5** - Cromatograma obtido para uma análise do padrão de 0,5 mg L<sup>-1</sup> multi-íon, extratos de uma amostra de rocha de perfuração e de uma amostra de borra oleosa. ....**29**
- Figura 6** - Esquema representado a estrutura da fase estacionária utilizada. ....**30**
- Figura 7** - Influência do tempo de ação do ultrassom na extração de Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em amostras de rochas de perfuração por IC. Condições de extração: 50 mg de amostra, vórtex 30 s, temperatura de 25 °C. Concentração expressa como média ± desvio padrão (n=3). ....**31**
- Figura 8** - Influência da agitação em vórtex na extração de Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em amostras de rocha de perfuração e determinação de IC. Condições de extração: 50 mg de amostra, à temperatura ambiente. Concentração expressa como média ± desvio padrão (n=3). ....**32**
- Figura 9** - Influência da temperatura na extração de Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em amostras de rochas de perfuração e determinação por IC. Condições de extração: 50 mg de amostra, 10 s de vórtex. Concentração expressa como média ± desvio padrão (n=3). ....**33**
- Figura 10** - Influência da massa de amostra no RSD das concentrações de Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em amostras de rochas de perfuração e determinação por IC. Condições de extração: 10 s de vórtex, à temperatura de 90 ± 3 °C. Concentração expressa como média ± desvio padrão (n=3). ....**34**

**Figura 11** - Correlação dos resultados obtidos por IC e por ISE via regressão linear para as amostras C45 – C51 e B1 – B4, após aplicação do método proposto. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão (n=3). .....**37**

**Figura 12** - Concentrações de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  obtidas para as amostras de rochas de perfuração de C44 a C51 e borra oleosa de B1 a B4 após determinação por IC. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão (n=3). .....**39**

**LISTA DE TABELAS**

**Tabela 1** - Parâmetros de mérito obtidos para determinação de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , após extração sólido-líquido à  $90 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  e determinação por IC. ....**35**

**Tabela 2** - Valores de recuperação obtidos para adições conhecidas em três níveis para os analitos  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em amostras de rochas de perfuração após extração sólido-líquida à  $90 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , com agitação de 10 s no vórtex e determinação por IC ( $\text{mg g}^{-1} \pm \text{SD}$ ;  $n=3$ ). ....**36**

**Tabela 3** - Concentrações dos analitos  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  obtidas para a amostra C44 após aplicação do método proposto e determinação por IC e por CE. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão ( $n=3$ ).....**38**



## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método para determinação dos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em amostras de rochas de perfuração e borra oleosa por cromatografia iônica (IC) utilizando extração sólido-líquido em meio aquoso. Para extração foram otimizados os parâmetros: tempo de exposição ao ultrassom, tempo de agitação em vórtex, temperatura de extração e massa de amostra. O tempo de ação do ultrassom e de agitação com vórtex não foram significativos para a extração dos analitos. Contudo, as condições ótimas de extração dos analitos foram obtidos com temperatura de  $90 \pm 3$  °C por 5 min, massa de amostra de 200 mg e uso do vórtex por 10 s para fins de padronização da etapa de agitação. Para determinação da concentração dos analitos por cromatografia iônica a calibração foi realizada com padrões entre 0,025 e 10 mg  $\text{L}^{-1}$  (10 níveis), para ambos os analitos com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,998. Para a metodologia proposta foram obtidos valores de limite de detecção (LOD) de  $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$  e de limite de quantificação (LOQ) de  $0,6 \mu\text{g g}^{-1}$  para ambos os analitos. A precisão da metodologia foi avaliada por meio dos desvios padrão relativos (RSD), os quais apresentaram valores  $<18\%$ . Como forma de verificação da exatidão do método foram realizados testes de adição e recuperação para ambos os analitos e, ainda, a comparação de resultados com os obtidos por duas técnicas alternativas. Para isso, foram empregadas a potenciometria, utilizando eletrodos íon seletivos (ISE), e a eletroforese capilar (CE), as quais proporcionaram resultados com uma boa correlação com os obtidos pelo método proposto. Foi possível obter boas recuperações dos analitos estando em uma faixa de 85% a 97% em três níveis de adição para os testes de recuperação. O método foi aplicado para amostras de rocha de perfuração e de borra oleosa, sendo que as maiores concentrações de  $\text{Cl}^-$  foram obtidas nas amostras de rocha enquanto que as maiores concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  foram obtidas nas amostras de borra oleosa.

*Palavras-chave: rocha de perfuração, borra oleosa, cromatografia iônica.*

## 1. INTRODUÇÃO

O setor da indústria petrolífera é um dos mais importantes na atualidade, sendo o maior responsável pela geração de energia em todo o mundo, além da produção de diversos outros produtos comerciais a partir do petróleo. Devido à ampla utilização do petróleo, muitos resíduos são gerados, em enormes quantidades, durante a sua extração e refino como, por exemplo, o cascalho de perfuração e a borra oleosa.

Originalmente o cascalho ou rochas de perfuração não poderia ser caracterizado como resíduo, pois é composto por pedaços de formações rochosas de ocorrência natural. Entretanto o cascalho de perfuração se torna resíduo devido a contaminação deste pelo contato com o fluido de perfuração utilizado pela indústria, ou até mesmo pelo contato com o petróleo cru. Tanto a borra oleosa quanto o cascalho de perfuração são classificados como sólidos perigosos de Classe I, os quais têm uma matriz de alta complexidade contendo compostos orgânicos e inorgânicos, logo, deve ser monitorada sua composição para um devido descarte ou possível recuperação.

Por conta da formação geológica do reservatório onde o petróleo é encontrado, a água salina possui grande influência em sua composição, fazendo com que a concentração de íons como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  e outros seja elevada. Altas concentrações de ânions, além de poder causar sérios problemas ambientais, podem prejudicar o processo de produção de diversos derivados do petróleo ou diminuir a qualidade destes. Tendo isso em vista, o desenvolvimento de metodologias para o monitoramento destas espécies tanto nos produtos quanto nos resíduos produzidos, torna-se de grande importância para as indústrias petrolíferas.

Dentre as técnicas analíticas utilizadas para determinação de ânions, a cromatografia iônica (IC, do inglês *ion chromatography*) merece destaque por apresentar vantagens como a possibilidade de análise de diversas espécies, utilização de baixos volumes de amostra, alta sensibilidade, bem como pela facilidade e rapidez com que é realizada a separação, identificação e quantificação das espécies químicas. Entretanto, as análises por IC, geralmente requerem uma etapa de preparo de amostra para que o equipamento não seja danificado e para minimizar possíveis interferentes que podem afetar a análise. Levando em conta a alta complexidade da matriz da amostra, métodos de preparo de amostras que sejam simples e possibilitem a extração eficiente dos analitos visando a posterior determinação destes por IC precisam ser desenvolvidas. Deste modo este trabalho tem como objetivo desenvolver

um método rápido, prático e eficiente para determinação destas espécies em amostras de cascalho de perfuração e posterior aplicação à amostras de borra oleosa.

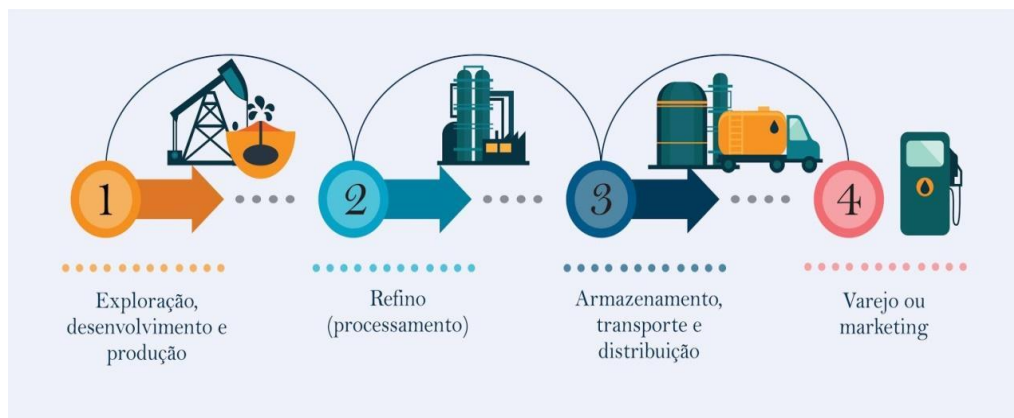
## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Petróleo e a indústria petrolífera

O petróleo é formado a partir do acúmulo natural de hidrocarbonetos abaixo da superfície terrestre devido a decomposição de material orgânico que, por sua vez, acaba sendo misturado com sedimentos em formações rochosas. Na atualidade, o petróleo é responsável por grande parte da geração de energia em todo mundo e, conseqüentemente, a dependência destes produtos em diversos setores da indústria é também uma preocupação mundial. O seu controle é geralmente gerenciado por empresas detidas por investidores ou empresas petrolíferas nacionais, que são as que controlam a grande maioria das reservas mundiais.<sup>1</sup>

A indústria petrolífera pode ser subdividida em quatro setores, como representado esquematicamente na Figura 1. No primeiro setor, acontecem os estágios de exploração, desenvolvimento e produção do petróleo, na qual a exploração tem como principal objetivo encontrar reservatórios subterrâneos de petróleo. Esta etapa inclui estudos de geologia, prospecção, levantamentos sísmicos, análise para estabelecer a porosidade, permeabilidade, etc. Assim, a determinação do número e localização de reservatórios, tipos e projetos de poços, infraestrutura, instalações para exportação e estratégias de operação e manutenção são feitas no estágio de desenvolvimento. O estágio de produção se refere ao ato de produção do petróleo usando os poços perfurados, os quais trazem para a superfície os fluidos do reservatório (água, óleo e gás) separando-os para o uso nas refinarias ou usinas de processamento.<sup>1</sup>

**Figura 1** - Representação esquemática dos setores de uma indústria petrolífera.



Fonte: Autoria própria.

No segundo setor está o setor de refino, onde acontece o processamento do petróleo produzido, gerando matéria-prima para produtos comercializáveis como, combustível para aviação, gasolina, diesel, asfalto, lubrificantes, plásticos, borracha sintética, herbicidas, fertilizantes, os inseticidas, solventes para tintas, etc. Diferentes processos podem ser utilizados em refinarias de petróleo, os quais incluem processos de separação; de conversão; de tratamento e de manuseio do produto.<sup>1</sup>

No terceiro setor tem-se o armazenamento, transporte e distribuição dos produtos. O armazenamento é usado por todos os setores da indústria petrolífera, principalmente por prestadores de serviços que fornecem instalações de armazenamento em terminais de distribuição. Os produtos petrolíferos líquidos, podem ser armazenados em tanques de aço, cavernas, minas abandonadas ou cúpulas subterrâneas. Tanques pressurizados, aquíferos e cavidades são exemplos de possíveis métodos de armazenamento de gás natural. O transporte pode ser feito por *pipelines* (transporte tubular), método mais econômico e mais adequado para longas distâncias – por tanques para transporte internacional e por ferrovias e caminhões que também são usados para longas distâncias, mas são mais econômicos quando usados para rotas curtas.<sup>1</sup> O quarto e último setor é o de varejo ou marketing no qual os produtos são comercializados para vários consumidores de diferentes maneiras.<sup>1</sup>

Durante os processos envolvidos na produção do petróleo são geradas grandes quantidades de resíduos como, os lodos provenientes dos separadores, os sedimentos do tanque de armazenamento, os catalisadores, a borra oleosa e os cascalhos de perfuração. Dentre estes resíduos, a borra oleosa é gerada principalmente no processo de estocagem, no qual, se acumula no fundo dos tanques de armazenamento de petróleo bruto, e no processo de refino do petróleo em sistema de separação de água-óleo.<sup>2</sup> Por ser um resíduo gerado em grandes quantidades, este deve ser analisado e classificado para que possa ser devidamente tratado, podendo ser reutilizado (indústrias de sabão e na produção de ésteres). Após o tratamento do resíduo é realizado o descarte correto e seguro, levando em conta as legislações ambientais vigentes no país.<sup>3</sup> O cascalho de perfuração é um subproduto natural, gerado a partir da perfuração das formações geológicas onde se encontram os poços de petróleo, logo, este resíduo é gerado no primeiro setor da indústria petrolífera. Originalmente o cascalho não representa um resíduo, porém quando em

contato com o fluido de perfuração ou até mesmo com o petróleo cru é contaminado, tornando-se um.<sup>4</sup>

## **2.2. Cascalho de perfuração – composição e problemática associada**

A perfuração das formações rochosas durante o processo de extração do petróleo é realizada com o auxílio de uma coluna de perfuração, em que na ponta da mesma encontra-se uma broca. A rocha então é perfurada pela ação da rotação e peso aplicados na broca, sendo quebrada em diversas rochas menores, dando origem aos cascalhos de perfuração ou também chamados de rochas de perfuração. Para auxiliar na extração do petróleo bruto, é introduzido pela broca um fluido de perfuração, o qual entra em contato direto com o petróleo e com as rochas menores formadas.<sup>4</sup> Quando o fluido de perfuração retorna a superfície traz consigo os cascalhos resultantes da perfuração. Neste caso, o fluido é direcionado a um sistema de controle de sólidos, o qual separa os cascalhos do fluido. Porém, naturalmente, acaba restando um percentual de fluido agregado aos cascalhos, contaminando-os com metais com potencial tóxico, alta salinidade e possíveis compostos tóxicos. Sendo assim, caso descartados sem tratamentos prévios, este resíduo gerado em grandes quantidades pode contaminar solos aumentando o potencial osmótico, causando danos ou até a morte de plantas.<sup>5</sup> Além disso, quando lixiviados pela chuva podem também contaminar lençóis freáticos.<sup>6</sup>

A composição do cascalho pode ser bastante variada, pois depende muito da profundidade de extração, da composição do fluido de perfuração e até mesmo da composição do petróleo cru. Levando isto em consideração, o cascalho de perfuração é classificado como resíduo sólido perigoso de Classe I.<sup>7</sup> Com base na norma técnica NBR 10.004/2004, para que um resíduo sólido seja considerado perigoso de Classe I, o resíduo deve ser avaliado quanto a sua inflamabilidade, ou seja, ter a capacidade de produzir fogo de modo a queimar vigorosamente e persistentemente em condições de temperatura e pressão de 25 °C e 1,0 atm, respectivamente, dificultando a extinção do fogo. Quanto a sua corrosividade, apresentar por si própria ou quando misturada com água, pH inferior ou igual a 2,0 ou igual ou superior a 12,5. Também deve ser avaliada sua reatividade como sendo normalmente instável ou reagir de forma violenta com água, formar misturas potencialmente explosivas com água, gerar gases, vapores ou fumos tóxicos e ter em sua composição íons  $\text{CN}^-$  ou  $\text{S}^{2-}$  em concentrações fora dos limites estabelecidos. Sua toxicidade, potencial para provocar, em maior ou

menor grau, um efeito adverso (tóxico, carcinogênico, mutagênico, teratogênico ou ecotoxicológico) com a sua inalação, ingestão ou absorção cutânea. E ainda, sua patogenicidade, conter ou ter suspeita de conter microrganismos patogênicos, proteínas virais, recombinantes, organismos geneticamente modificados entre outros.<sup>8</sup>

Com base nisso, é de extrema relevância a devida caracterização deste resíduo para que possa ser descartado ou até mesmo tratado corretamente. Alguns trabalhos como o de Marques (2015) propõem o reaproveitamento de cascalhos de perfuração e bagaço de cana-de-açúcar, utilizando-os para produção de tijolos, como forma de melhorar seu desempenho, diminuindo seu custo e aumentando sua vida útil.<sup>9</sup>

### **2.3. Borra oleosa – composição e problemática associada**

A borra oleosa é uma mistura complexa constituída principalmente por óleo e água, sendo a água proveniente da presença natural de água salina na formação geológica do reservatório onde o petróleo é encontrado, além do uso da água durante a captura/prospecção do óleo.<sup>10</sup> Diante disso, sua composição é majoritariamente de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo em sua maioria compostos alifáticos, aromáticos, oxigenados contendo enxofre e nitrogênio, asfaltenos e metais, tornando a borra uma amostra de matriz com alta complexidade.<sup>11</sup> A borra oleosa pode ser caracterizada como uma emulsão água em óleo de alta estabilidade.<sup>12</sup> Diante disso, devido ao alto teor de óleos, graxas, compostos com características tóxicas e de inflamabilidade, a borra oleosa é, assim como o cascalho, classificada como um resíduo sólido perigoso Classe I.<sup>13</sup>

Além da existência de diversos compostos considerados tóxicos em altas concentrações, como alguns metais que apresentam efeito acumulativo em organismos, a presença natural de água salina faz com que a concentração de ânions como, por exemplo,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  e outros seja elevada na borra oleosa. Assim, a presença de sais em elevadas concentrações pode ser considerada como contaminantes na borra, tendo em vista que estes podem influenciar no processo de refino e/ou serem transferidos para os produtos finais, diminuindo sua qualidade.<sup>13</sup>

Um dos grandes problemas associados à presença dessas espécies iônicas tais como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , é a formação de compostos corrosivos, como os ácidos  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , os quais contribuem para corrosão das partes metálicas das unidades de processamento. Além disso, é válido enfatizar que a presença de íons  $\text{Cl}^-$  pode

desativar catalisadores metálicos empregados no processo de craqueamento catalítico, fazendo com que o conhecimento da concentração de ânions seja de extrema relevância para a indústria petrolífera.<sup>13</sup> Neste sentido, o desenvolvimento de metodologias que possibilitem a determinação de ânions em resíduos com matrizes complexas, tal como a borra oleosa, é importante para garantir o descarte correto deste resíduo, bem como a qualidade dos derivados do petróleo.

## **2.4. Determinação de ânions**

Muitos métodos, utilizando diferentes técnicas analíticas, podem ser empregados para a determinação de ânions. Dentre as técnicas, pode-se citar a potenciometria, utilizando de eletrodos íon seletivos;<sup>14</sup> titulação amperométrica, titulações de complexação e de precipitação;<sup>14,15</sup> técnicas de separação como a cromatografia iônica e a eletroforese capilar;<sup>16</sup> e as técnicas espectrofotométricas.<sup>17</sup> Dentre as técnicas citadas destacam-se a potenciometria e a cromatografia iônica, as quais tem ampla aplicação para determinações em diferentes matrizes.

No tópico seguinte as duas técnicas citadas como destaque serão abordadas com maiores detalhes, levando em conta que serão empregadas no desenvolvimento do projeto proposto.

### **2.4.1. Potenciometria - Eletrodos íon seletivos**

Desde o surgimento da potenciometria, diversos tipos de eletrodos, os quais são definidos como sensores eletroquímicos, foram criados e aperfeiçoados.<sup>18</sup> A instrumentação requerida para análises com o uso de eletrodos é bastante simples, sendo necessário apenas um eletrodo indicador sensível a concentração ou atividade do analito em solução e um eletrodo de referência, o qual tem seu potencial conhecido e constante. Ambos ficam conectados a um medidor de potencial e podem ser combinados (como sondas), constituindo assim uma célula eletroquímica.<sup>19</sup>

Nas técnicas que utilizam eletrodos íon seletivos (ISE, do inglês *ion-selective electrode*) o eletrodo indicador é projetado para produzir um potencial a partir do íon de interesse, tornando-o seletivo a uma determinada espécie. O potencial medido se dá devido ao acúmulo de cargas na interface entre a membrana do eletrodo e a solução.<sup>20,21</sup> Não há especificidade do ISE para uma única espécie, devido a impossibilidade da membrana do eletrodo de identificar somente o analito, logo outros



íons presentes na amostra com um tamanho muito próximo ao do analito podem interagir com a membrana do eletrodo como se fosse o mesmo, logo, se torna um interferente.<sup>18</sup> Assim, as medidas utilizando ISE requerem um controle rigoroso para minimizar e controlar o efeito de potenciais espécies interferentes.

Os eletrodos são classificados dependendo do tipo de membrana que possuem como, por exemplo, eletrodos de membrana cristalina ( $\text{LaF}_3$  para  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  para  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$  para  $\text{Cl}^-$ ); de membrana não cristalinas tais como os eletrodos de membranas líquidas, compostas por um polímero orgânico hidrofóbico impregnado com um líquido orgânico e um ligante que é seletivo ao analito; entre outros tipos.<sup>18</sup>

A técnica por ISE possui extensa aplicabilidade, sendo bastante utilizado para monitoramento médico ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e outros íons no sangue), para análise de surfactantes (águas residuais e nas indústrias farmacêuticas), durante perfuração de poços de petróleo para monitoramento de gases tóxicos e outros.<sup>18</sup> As técnicas que fazem uso de ISE são consideradas como de baixo custo, de fácil manipulação, portáteis, sensíveis e não requerem operadores altamente treinados, além da possibilidade de serem combinadas com outras técnicas analíticas.<sup>22</sup> Contudo, os métodos que utilizam o ISE apresentam como principal limitação a impossibilidade de análises íons de forma simultânea. Entre as recentes aplicações dessa técnica pode-se destacar o trabalho de Huang *et al.* (2019) o qual foi proposto um novo método para a determinação de pequenas moléculas orgânicas, como a canamicina, em micro ou nano concentrações dos analitos em amostras de leite, peixe, urina e soro empregando o ISE para análise de fluoreto, podendo realizar a determinação do analito de forma indireta.<sup>22</sup> Ainda, no trabalho proposto por Spano *et al.* (2018) também foi realizada a determinação de fluoreto em mel com o emprego de ISE. O método proposto permite a determinação do analito de forma direta e simples, ainda apresentou baixos limites de detecção e quantificação ( $6,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente).<sup>23</sup>

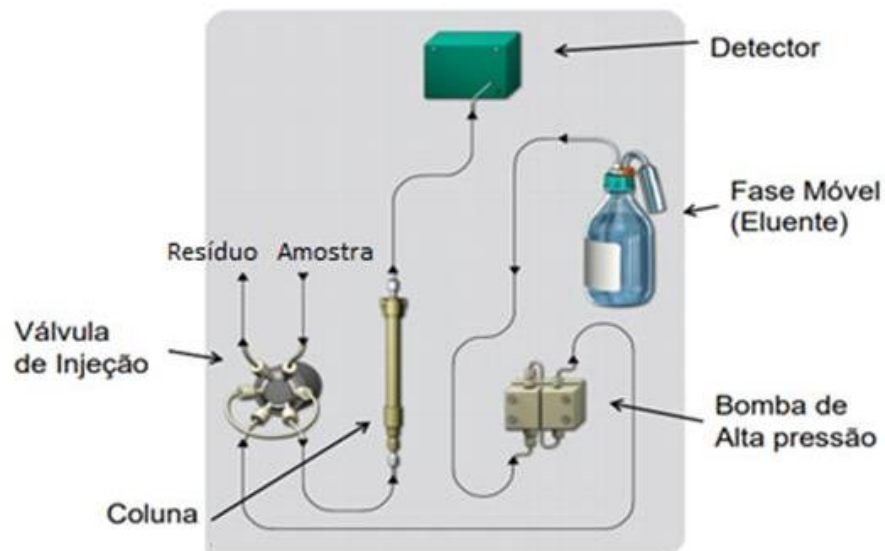
#### 2.4.2. Cromatografia iônica

Dentre os diversos métodos modernos de análise, destacam-se os métodos cromatográficos. A ampla aplicação destes métodos é devido a facilidade com que é realizada a separação, identificação e quantificação de espécies químicas, a alta sensibilidade, curto tempo de análise, necessidade de pequenos volumes de amostra

e análise simultânea de diversas espécies. A cromatografia é uma técnica que pode ser combinada com outras técnicas de detecção como, por exemplo, a espectrometria de massa, espectrofotometria, condutimetria, etc. A cromatografia em geral tem como princípio a separação dos componentes de uma mistura através da distribuição destes em duas fases distintas, descritas como móvel e estacionária.<sup>23</sup>

Na cromatografia iônica, os íons da amostra são transportados por um eluente (fase móvel) para serem separados em uma coluna de separação (fase estacionária), os quais são atraídos pela fase estacionária devido às interações entre cargas opostas. Neste caso, os ânions (íons de carga negativa) são transportados através da coluna e interagem com os cátions (íons de carga positiva) presentes na fase estacionária. Cada íon terá uma determinada afinidade pela fase estacionária e móvel, o que determinará sua velocidade de saída da coluna para posterior detecção.<sup>24</sup> A seguir, na Figura 2, está representado esquematicamente os componentes de um cromatógrafo iônico.

**Figura 2** - Representação esquemática dos principais componentes de um cromatógrafo iônico.



Fonte: Alves, Marcos.<sup>25</sup>

A cromatografia iônica é uma técnica amplamente empregada na análise de diferentes matrizes, entre as suas principais vantagens está à determinação rápida de compostos iônicos, inorgânicos ou orgânicos. A técnica tem como principais características a alta seletividade, ampla faixa de medição dinâmica, uso de baixos

volumes de amostra, possibilidade de determinação de mais de um analito em uma mesma corrida cromatográfica e uma boa sensibilidade para muitas aplicações.<sup>26</sup>

Determinações em amostras aquosas com concentração moderadas e que não possui matriz orgânica, geralmente não causam problemas na análise por IC, portanto, é necessária apenas uma filtração simples antes da injeção da amostra. Contudo, em análises de amostras cuja matriz tem características mais complexas, as quais podem conter diferentes tipos de interferentes, deve-se considerar um tratamento prévio desta amostra para que não danifique o equipamento e afete a sua funcionalidade, diminuindo sua sensibilidade e seletividade durante a análise.<sup>26</sup>

No trabalho de He *et al.* (2019) a IC foi empregada na determinação de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em amostras de sangue. O preparo de amostras foi realizado com a diluição da amostra em álcool etílico e água deionizada seguida de centrifugação. O sobrenadante foi separado e passado em uma coluna C18 e por filtros orgânicos e inorgânicos, posteriormente injetado no cromatógrafo. sendo descartados os primeiros 2 mL. Devido a este processo o método obteve taxa de recuperação de 80% a 120%, alta precisão, boa seletividade e reprodutibilidade, além de baixos limites de quantificação (LOQ) e detecção (LOD: 0,309 a 7,71  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Dessa forma, os autores concluíram que a o método proposto mostrou-se adequado para a análise de amostra de sangue, comprovando as vantagens citadas para esta técnica, principalmente pela possibilidade de análise de amostras com matrizes complexas.<sup>27</sup>

No trabalho de Fa *et al.* (2018) foi realizada a determinação dos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  e dos ânions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  em amostras de água mineral com um tempo de análise total de 25 minutos. O método obteve sucesso na análise de quatro tipos de água mineral e satisfaz a demanda de monitoramento da qualidade da água, além de boa reprodutibilidade de 0,8% a 3%, taxa de recuperação de 89% a 110%, boa precisão e sensibilidade com coeficientes de correlação médio superiores a 0,99 e repetibilidade de 0,6% a 3,0% para 8 repetições.<sup>28</sup>

## 2.5. Preparo de amostra para cromatografia iônica

O preparo de amostras é uma das principais etapas para uma análise, especialmente para amostras complexas. Em IC todas as amostras devem ser diluídas e filtradas antes de injetadas, para evitar danos no sistema ou entupimento da coluna por material particulado.<sup>25,29</sup> Contudo, existem diferentes procedimentos de

preparo de amostra, os quais devem ser realizados de acordo com o tipo de amostra e o tempo requerido para o preparo varia significativamente para cada técnica.

Para se verificar a necessidade do preparo da amostra normalmente checam-se três fatores, em primeiro lugar se a amostra está no estado físico adequado para injeção, em segundo se a matriz não contém interferentes para a detecção do analito e terceiro se a concentração do analito se encaixa na capacidade de detecção da técnica. Caso algum dos fatores citados esteja fora de acordo, faz-se o processo adequado de preparo da amostra.

Existem variados procedimentos de preparação de amostras aplicáveis para análises por IC, dentre eles cita-se a dissolução, homogeneização, extração em fase líquida ou sólida, filtração, reconcentração, piroidólise, evaporação, separação e derivação química, os quais variam dependendo do estado físico em que a amostra se encontra, como representado na Figura 3.<sup>30</sup>

**Figura 3** - Procedimentos de preparo de amostra comumente utilizados para análises por IC, com base no estado físico da amostra.



Fonte: Adaptado de LIU, Jing-min (2015).

A filtração é normalmente empregada a fim de evitar bloqueios na válvula de injeção do equipamento, na conexão capilar e na própria coluna. A mesma é indispensável quando se trata de amostras contendo material particulado. Cada tipo de amostra demanda uma membrana com poros de diferentes tamanhos.<sup>29,30</sup> Levando em consideração que o uso de filtros descartáveis pode gerar riscos de contaminação ou

perda do analito por adsorção, recomenda-se a limpeza do filtro utilizando água ultrapura antes da utilização do mesmo e rejeitar a primeira alíquota do filtrado, os quais podem conter o líquido da lavagem.<sup>29,30</sup> No trabalho realizado por Robaina *et al.* (2016), por exemplo, o qual estudou a determinação de cloreto em amostras oleosas por IC após extração induzida por quebra de emulsão, foi utilizado como um procedimento de preparo de amostras a filtração, empregando uma membrana de celulose com 0,20 µm de diâmetro de poro, obtendo resultados satisfatórios.<sup>13</sup>

A extração em fase sólida é aplicada para se obter o isolamento e reconcentração do analito dos demais compostos que compõe a matriz da amostra, a qual pode conter interferentes.<sup>29,30</sup> Normalmente este método é utilizado quando a amostra se encontra com muitos interferentes, com o objetivo de se obter resultados mais confiáveis. É um dos métodos mais utilizados para reconcentração do analito e é muito versátil quando se tem o uso de reagentes ou sorventes.<sup>29,30</sup>

No trabalho de Júnior *et al.* (2018) foi utilizado como preparo de amostras a extração em fase sólida para extrair resíduos de agrotóxicos de água superficial utilizando cartuchos preparados pelos próprios autores e sendo comparados com os cartuchos vendidos comercialmente, chegando a resultados satisfatórios e boa eficiência, com recuperações entre 70% a 110% e LOQ inferior a 0,4 µg L<sup>-1</sup> para todos os compostos. As maiores vantagens encontradas nos cartuchos desenvolvidos são o baixo custo, a simplicidade e a facilidade de preparação dos mesmos, além de valores de desvio padrão relativo serem menores que 20% para a realização de mais de 50 extrações.<sup>32</sup>

Para amostras sólidas também é comum a aplicação da piroidrólise, a qual consiste na hidrólise de alguns elementos a altas temperaturas (cerca de 1000 °C) na presença de vapor d'água. Este método é mais aplicado a amostras de materiais inorgânicos. Durante o processo de piroidrólise, os halogênios, boro e enxofre são convertidos aos seus respectivos ácidos voláteis como, por exemplo, HCl, HF, HBr, HI e SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> no caso do enxofre. Os ácidos voláteis são condensados ou adsorvidos em uma solução. Neste procedimento, também são formados óxidos e hidróxidos, porém estes são pouco voláteis às temperaturas utilizadas, o que pode se considerar uma vantagem devido à separação do analito da matriz, minimizando possíveis fontes de erro.<sup>33</sup>

No trabalho de Antes *et al.* (2010) foi realizada a determinação de F<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> por potenciometria em amostras de combustíveis fósseis utilizando como preparo de amostras a piroidrólise, utilizando um sistema desenvolvidos pelo próprio laboratório

e empregando uma temperatura de 950 °C. Os autores concluíram que o uso da piroidrólise para este tipo de análise mostrou bons resultados para determinação dos analitos em concentrações relativamente baixas como, por exemplo, LOQ para o flúor (determinado por ISE) de 2,0 µg g<sup>-1</sup>, além de ser rápido e necessitar de poucos reagentes e em pequenas quantidades.<sup>34</sup>

As técnicas de extração (líquido-líquido, sólido-líquido, etc) são reconhecidamente eficientes para isolar os componentes de uma mistura. Nessas técnicas a escolha correta do solvente de extração para o componente desejado seja adequadamente separado é fundamental.<sup>30</sup> Entretanto alguns procedimentos de extração, também apresentam limitações para uso em análises por IC, pois quando é empregado um solvente orgânico para separação do analito a remoção do mesmo se torna necessária.<sup>30</sup>

Comumente se faz uso da dissolução completa ou parcial posteriormente a extração, além de ser um método prático e simples de preparo da amostra sólidas com fim da determinação de compostos iônicos também não requer equipamentos especiais. Normalmente a dissolução é realizada em temperatura ambiente, porém, pode ser otimizada com agitação, aquecimento leve e tratamento ultrassônico. A água ultrapura é um solvente adequado para esse tipo de preparo por ser altamente polar e extrair com alta eficiência compostos iônicos.<sup>30</sup>

Muitos processos de preparo de amostras podem ser assistidos por ultrassom (ondas mecânicas com frequências acima do limite de audição, ou seja, acima de 20.000 Hz). Em banhos ultrassônicos são transmitidas ondas sonoras de alta energia e frequência em um recipiente cheio de fluido (normalmente água), quando interagem com a amostra possibilitam o processo de cavitação, o que facilita a liberação de compostos extraíveis e aumenta o transporte de massa, aumentando a eficiência dos procedimentos convencionais de extração.<sup>35,36</sup>

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

Desenvolver um método para determinação de ânions em amostras de resíduos da indústria do setor de óleo e gás por cromatografia iônica empregando extração em meio aquoso.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Otimizar os parâmetros para extração dos analitos em meio aquoso: tempo de ação do ultrassom e tempo de agitação em vórtex, temperatura e massa de amostra utilizada para extração dos analitos em cascalho de perfuração.
- Determinar os parâmetros de mérito para a método proposta, tais como faixa linear, limite de detecção e quantificação e precisão a partir do desvio padrão relativo (RSD).
- Verificar a exatidão do método por meio de testes de recuperação e comparação dos resultados com os obtidos por outras técnicas de análise.
- Aplicar o método proposto para determinação de ânions em diferentes amostras de rochas de perfuração e borras oleosas.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Amostra

As amostras analisadas foram fornecidas por uma indústria brasileira do setor de óleo e gás. As amostras foram recebidas em frascos plásticos de 1000 mL, foram homogeneizadas e acondicionadas em frascos poliméricos menores (500 mL). Todas as amostras foram armazenadas sob-refrigeração em temperatura de  $8 \pm 2$  °C até a realização das análises

Para o desenvolvimento do método e otimização dos parâmetros de extração foi selecionada uma amostra de rocha de perfuração (C44). Adicionalmente, na aplicação do método desenvolvido foram analisadas mais 7 amostras de rochas de perfuração, codificadas como C45, C46, C47, C48, C49, C50 e C51 e quatro amostras de borra oleosa, rotuladas de B1, B2, B3 e B4, totalizando assim 12 amostras, como apresentado na Figura 4. As amostras de borra oleosa apresentavam alto teor de sólidos tendo uma característica arenosa.

**Figura 4** - Amostras utilizadas para desenvolvimento do método proposto.



Fonte: Autoria própria.

Uma amostra de sedimento marinho com concentração informada de  $30 \text{ mg g}^{-1}$  para  $\text{Cl}^-$  (SRM PACS-2), foi utilizada para verificar a exatidão do método para determinação de íons  $\text{Cl}^-$ . Além disso, os resultados obtidos para  $\text{Cl}^-$  foram comparados com os obtidos por potenciometria utilizando eletrodo íon seletivo. Os



resultados obtidos para  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram também comparados com os obtidos por eletroforese capilar. Adicionalmente, foram realizados testes de recuperação para  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## 4.2. Instrumentação

As amostras foram previamente secas utilizando um determinador de umidade infravermelho modelo Q333D-19 2 (QUIMIS, Brasil) e uma estufa (Biomatic, Brasil). Posteriormente, as amostras foram moídas com auxílio de um moinho de bolas modelo MM200 (Retsch, Alemanha) e então passadas por uma malha de 250  $\mu\text{m}$ . Para pesagem das amostras, utilizou-se uma balança analítica modelo M254Ai (Bel Engineering, Itália) e um respirador facial para gases e vapores tóxicos modelo Half Mask Facepiece (Sperian, França) para pesagem das amostras. Para agitação das amostras com o solvente extrator foi utilizado um aparelho de vórtex, modelo Vórtex 1 (IKA<sup>®</sup>, Alemanha). O preparo de soluções e padrões de calibração foi realizado com água ultrapura obtida em um purificador de água modelo Milli-Q plus (Merk Millipore, EUA).

Para extração dos analitos nas amostras utilizou-se um banho ultrassônico modelo 30LTS (Thornton – Inpec Eletrônica S.A., Brasil). Para separação das fases das amostras foi utilizado uma centrifuga microprocessada modelo Q222TM216 (QUIMIS) e posteriormente uma seringa de 10 mL. Para filtração dos extratos foi utilizado um filtro de seringa modelo Captiva (Agilent, EUA).

Para análise das amostras, foi utilizado um cromatógrafo iônico modelo 761 Compact IC (Metrohm, Suíça) aplicando uma pré-coluna modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard (Metrohm) e uma coluna cromatográfica modelo Metrosep A Supp 5 – 150/4,0 mm (Metrohm) com fase estacionária composta por álcool polivinílico com grupos de amônia quaternária ( $\text{NR}_4^+$ ). Durante as análises foi utilizado um fluxo do eluente de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ , volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ , detector de condutividade e um sistema de supressão química. Para a determinação por potenciometria foram utilizados eletrodos íon seletivos dos respectivos analitos (Oakton, EUA) e um potenciômetro modelo ION 700 Benchtop Meter (Oakton). Para determinação por eletroforese capilar foi utilizado um equipamento de modelo 7100 CE (Agilent).

### 4.3. Reagentes

Como solvente extrator foi empregado o uso de água ultrapura. Como eluente (fase móvel) foi utilizado uma solução composta por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$  (CRQ, Brasil) e  $\text{NaHCO}_3$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (Merck, Alemanha). Como soluções de limpeza da supressora de sódio do equipamento, foram utilizadas uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $100 \text{ mmol L}^{-1}$  (Vetec, Brasil) e água ultrapura.

Para a realização das curvas de calibração foram utilizados padrões de  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  (Sigma-Aldrich, Brasil),  $\text{Br}^-$  e  $\text{F}^-$  (IsoSol, Brasil) e  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  (SpecSol, Brasil), todos na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Para o emprego do eletrodo íon seletivo foi utilizada como solução de ajuste da força iônica e prevenção contra possíveis interferentes da amostra, uma solução de  $\text{NaNO}_3$   $5 \text{ g L}^{-1}$  (Oakton).

### 4.4. Procedimento

#### 4.4.1. Curva de calibração

Para construção da curva de calibração foi preparado inicialmente um padrão multi-íon (PM) ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) com concentração igual a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . A partir do PM preparado, foram realizadas diluições em uma faixa de  $0,025$  a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , totalizando uma curva contendo 10 níveis de calibração. Em seguida todos os padrões foram filtrados e analisados por IC, resultando nas correspondentes retas de regressão linear para cada um dos analitos.

#### 4.4.2. Otimização dos parâmetros de extração.

Após as etapas de secagem, moagem e peneiramento com malha de  $250 \mu\text{m}$  alíquotas entre  $50$  e  $200 \text{ mg}$  das amostras foram diretamente pesadas em tubos tipo falcon de  $50 \text{ mL}$ . Em seguida adicionou-se à amostra  $15 \text{ mL}$  de solvente extrator (água ultrapura) e, posteriormente, está mistura foi submetida a agitação em vórtex por tempos que variaram de  $0$  a  $30 \text{ s}$ . As amostras foram então submetidas a ação do ultrassom ( $0$  a  $60 \text{ min}$ ) e a temperatura ( $25$  a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Após a etapa de extração dos analitos a mistura foi centrifugada por  $3 \text{ min}$  com  $3500 \text{ rpm}$ , onde a fase aquosa contendo os analitos foi separada e filtrada com o auxílio de uma seringa e um filtro de seringa ( $45 \mu\text{m}$ ). A fase aquosa foi

adequadamente diluída e avolumada para 15 mL com água ultrapura e, em seguida, analisada pela técnica de IC.

#### 4.4.3. Verificação da exatidão

Para verificar a exatidão da metodologia proposta, as soluções obtidas após a extração foram analisadas por potenciometria empregando a técnica de ISE para  $\text{Cl}^-$ . Para isso, as amostras foram devidamente diluídas com a solução específica requerida para cada eletrodo, a fim de reduzir interferências.

Além disso, foram realizados testes de adição e recuperação, adicionando concentrações conhecidas de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  nas amostras.

Ainda, uma segunda técnica alternativa foi empregada para avaliação da exatidão do método para  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ . As amostras foram analisadas por eletroforese capilar, sendo aplicada uma tensão de +30 kV e com injeção da amostra realizada no *outlet* pela aplicação de  $-50 \text{ mbar s}^{-1}$ . Durante toda a corrida foi aplicada uma pressão contra-fluxo de 3 mbar, a detecção dos analitos foi realizada de modo indireto em 245 nm.

#### 4.5. Segurança no laboratório

Durante todo o procedimento equipamentos de proteção individual – EPI, como guarda-pó de algodão com mangas longas, luvas, sapatos fechados e calça foram utilizados.<sup>37</sup>

Para pesagem das amostras o uso do respirador fácil para gases e vapores tóxicos foi indispensável devido à complexidade e potencial toxicidade das amostras por conta da presença de metais e compostos orgânicos voláteis. Além disso, a pesagem foi realizada em sala fechada equipada com sistema de exaustão.

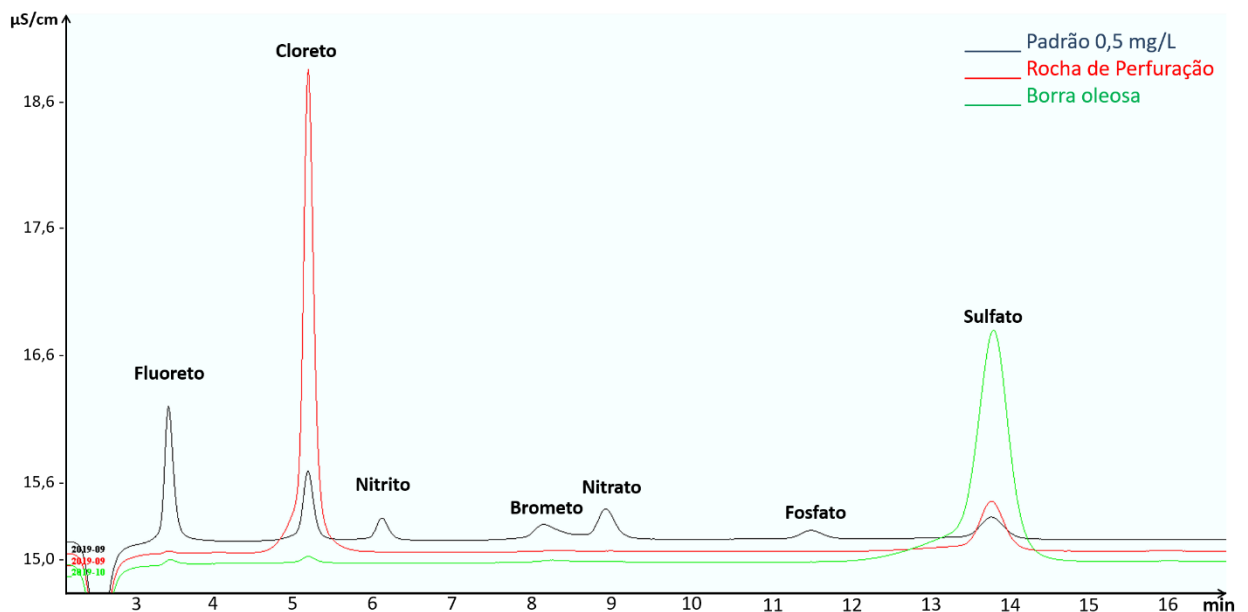
Capelas com exaustão também foram utilizadas para manuseio de reagentes. Todos os resíduos de soluções e reagentes foram devidamente separados e descartados em recipientes apropriados fornecidos pela própria UFSC. Os materiais e soluções contaminados com as amostras de rochas de perfuração ou borra oleosa como, papeis, luvas, ponteiros e tubos plásticos foram armazenados em sacos plásticos devidamente lacrados e, em seguida, descartados. Todos os descartes foram posteriormente tratados pelo sistema de gerenciamento de resíduos da UFSC.<sup>37</sup>

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Seleção dos analitos e curva de calibração

Após a preparação e análise dos padrões, foram obtidos cromatogramas como representado na Figura 5. Os resultados para cada padrão foram linearizados resultando em uma equação de reta referente a cada analito.

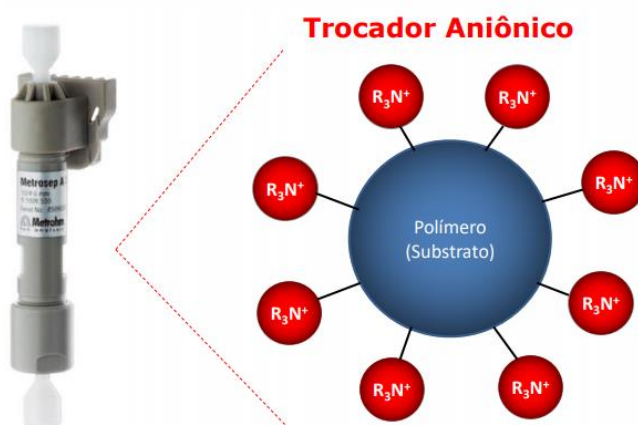
**Figura 5** - Cromatograma obtido para uma análise do padrão de 0,5 mg L<sup>-1</sup> multi-íon, extratos de uma amostra de rocha de perfuração e de uma amostra de borra oleosa.



Fonte: Autoria própria.

A separação cromatográfica dos analitos demonstrados na Figura 5, é dada pelo fenômeno de troca iônica que ocorre entre uma solução (fase móvel) e uma fase sólida (fase estacionária) muito insolúvel. A fase móvel, ou eluente, é uma solução iônica de baixa viscosidade que tem como função carregar a amostra e participar na separação dos analitos, neste caso foi utilizada uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3,2 mmol L<sup>-1</sup>/NaHCO<sub>3</sub> 1,0 mmol L<sup>-1</sup>. A fase estacionária se encontra na coluna, composta por álcool polivinílico com grupos de amônia quaternária (NR<sub>4</sub><sup>+</sup>), os quais são carregados positivamente possibilitando a troca de ânions, como está ilustrado na Figura 6. Ainda foi utilizada uma pré-coluna que serve para evitar possíveis danos a coluna.

**Figura 6** - Esquema representado a estrutura da fase estacionária utilizada.



Fonte: Alves, Marcos.<sup>25</sup>

O fenômeno de troca iônica se dá devido a diferença de absorvidade de cada analito e sua interação com o grupo trocador da coluna. A absorvidade cresce conforme o aumento da carga do íon e com a diminuição do tamanho do íon. Como observado na Figura 5, os íons de menor carga como  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$  e  $NO_3^-$  têm menor tempo de retenção na fase estacionária, eluindo primeiro enquanto os íons  $PO_4^{3-}$  e  $SO_4^{2-}$  interagem melhor e ficam mais retidos, eluindo por último.

Nas amostras analisadas foi possível detectar a presença de íons  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ . Entretanto, apenas os íons  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$  estavam presentes em concentrações passíveis de serem determinadas nas condições de diluição adequadas para não prejudicar a funcionalidade da coluna cromatográfica. Assim, o procedimento de extração foi otimizado considerando apenas estes íons.

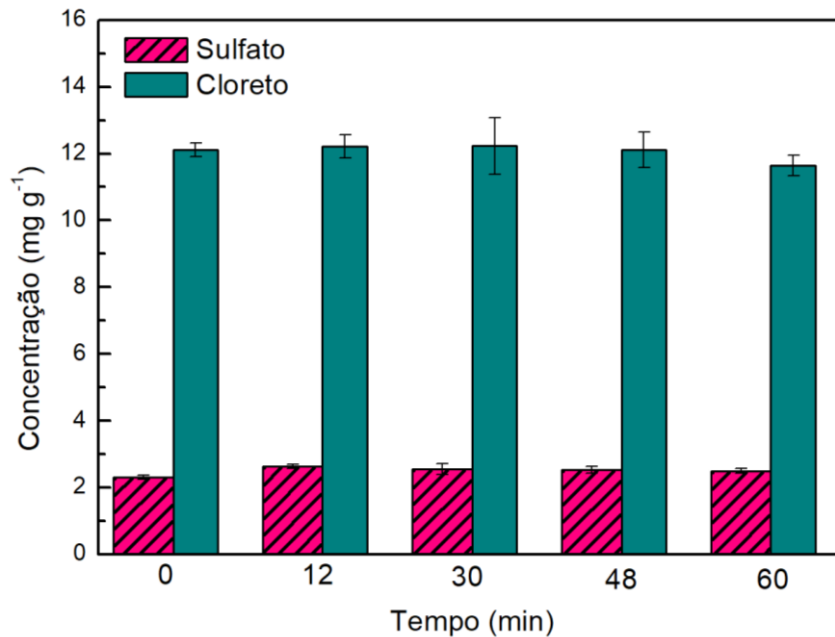
## 5.2. Otimização dos parâmetros de extração

### 5.2.1. Avaliação do tempo de exposição do ultrassom

Devido a eficiência do banho ultrassônico em extrações como citado nos trabalhos de Picó (2013)<sup>30</sup> e Bendicho *et al.* (2012)<sup>31</sup>, foram avaliados os tempos de ação do ultrassom de até 60 min com temperatura e massa constantes de 25 °C e aproximadamente 50 mg, respectivamente. Todas as análises foram feitas em triplicata.

A partir dos resultados obtidos construiu-se um gráfico de concentração dos analitos ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) em função do tempo de ação do ultrassom (Figura 7).

**Figura 7** - Influencia do tempo de ação do ultrassom na extração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em amostras de rochas de perfuração por IC. Condições de extração: 50 mg de amostra, vórtex 30 s, temperatura de 25 °C. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão (n=3).



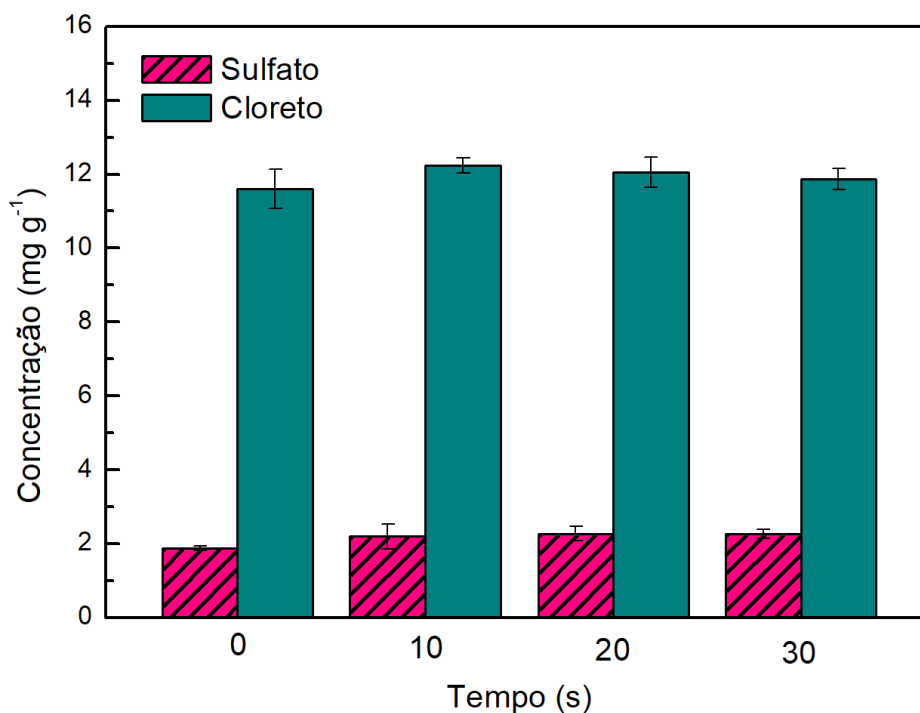
Os resultados indicam que a ação do ultrassom não foi um parâmetro significativo. Assim, optou-se pelo não uso do mesmo para o desenvolvimento do método, como forma de reduzir o tempo total de preparo de amostra.

### 5.2.2. Avaliação do tempo de agitação com vórtex

Visto que a extração realizada se trata de uma extração sólido-líquido, foi observada necessidade de agitação da mistura para uma melhor homogeneização entre as fases. Levando isto em consideração, os tempos variando de 0 até 30 s de agitação da amostra com o auxílio do vórtex foram avaliados. A partir dos resultados obtidos apresentados na Figura 8, concluiu-se que a homogeneização da amostra com o auxílio do vórtex não é um parâmetro significativo, visto que os valores obtidos

não mostraram diferença significativa entre si quando aplicado o teste t não pareado com nível de confiança de 95%.

**Figura 8** - Influência da agitação em vórtex na extração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em amostras de rocha de perfuração e determinação de IC. Condições de extração: 50 mg de amostra, à temperatura ambiente. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão (n=3).



Apesar de o tempo de agitação em vórtex não influenciar de maneira significativa nas extrações de ambos os analitos, optou-se por utilizar o tempo de 10 s em vórtex apenas para padronizar a agitação da mistura.

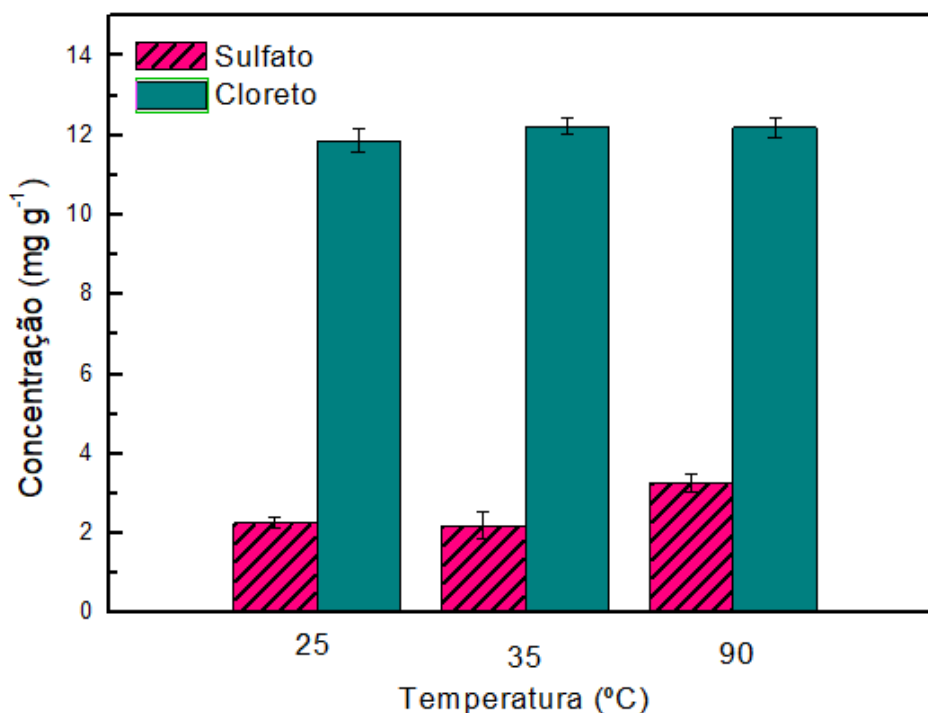
### 5.2.3. Avaliação da temperatura de extração

A temperatura foi um parâmetro considerado para avaliação visto que a elevação de temperatura pode potencializar a extração dos analitos. Este parâmetro foi avaliado mantendo a amostra em contato com o solvente extrator por cinco minutos após homogeneização à temperatura ambiente ( $25 \pm 3$  °C), com leve aumento de temperatura ( $35 \pm 3$  °C) e a uma temperatura elevada ( $90 \pm 3$  °C). Os demais

parâmetros otimizados foram mantidos, neste sem o uso do ultrassom, 10 s de agitação no vórtex e com massas de aproximadamente 50 mg (n=3).

Como mostra a Figura 9, os resultados obtidos levaram a conclusão de que a temperatura é um parâmetro significativo, sendo a temperatura mais elevada a melhor para proceder a extração. Foi observado também que para o analito  $\text{SO}_4^{2-}$  essa melhoria na extração foi ainda mais evidente com a elevação da temperatura, com aumento de 44% na eficiência de extração, enquanto que para o  $\text{Cl}^-$  este aumento não foi tão pronunciado.

**Figura 9** - Influência da temperatura na extração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em amostras de rochas de perfuração e determinação por IC. Condições de extração: 50 mg de amostra, 10 s de vórtex. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão (n=3).



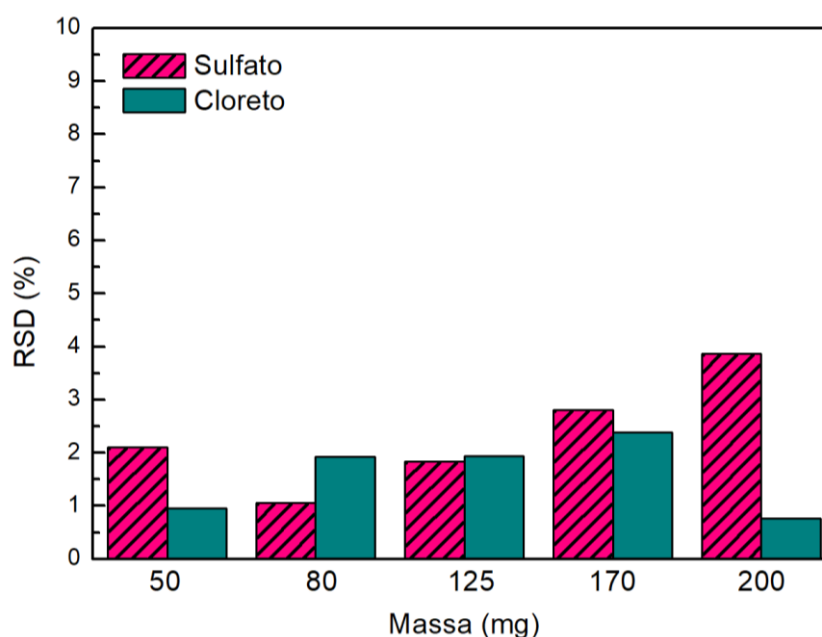
Além de oferecer uma melhor extração, a temperatura de  $90 \pm 3$  °C está bem próxima da temperatura de ebulição da água dispensando o controle de uma temperatura, por meio de banhos termostatizados, para execução do procedimento.



#### 5.2.4. Avaliação da massa de amostra utilizada

A massa foi avaliada com o intuito de se obter o menor desvio padrão relativo (RSD, do inglês *relative standard deviation*) nas respostas entre as triplicadas, bem como um menor LOD. As massas avaliadas foram: 50, 80, 125, 170 e 200 mg. A partir dos resultados obteve-se o gráfico disposto na Figura 10.

**Figura 10** - Influência da massa de amostra no RSD das concentrações de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em amostras de rochas de perfuração e determinação por IC. Condições de extração: 10 s de vórtex, à temperatura de  $90 \pm 3$  °C. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão (n=3).



Apesar da variação entre os valores de RSD obtidos para as massas utilizadas e entre os analitos analisados, todos se encontraram abaixo de 4%, sendo assim desvios aceitáveis, logo, optou-se por utilizar a massa de 200 mg visando a diminuição do LOD e LOQ do método desenvolvido.<sup>38</sup>

A partir das otimizações realizadas obteve-se as condições ótimas para a extração dos analitos  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  sendo estas: sem o uso de ultrassom, com agitação no vórtex por 10 s, temperatura de extração de  $90 \pm 3$  °C por cinco minutos e uma massa de amostra de 200 mg.

### 5.3. Parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito LOD, LOQ, faixa linear de calibração, RSD e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtidos para o método proposto estão dispostos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Parâmetros de mérito obtidos para determinação de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , após extração sólido-líquido à  $90 \pm 3$  °C e determinação por IC.

	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
<b>Faixa de calibração (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)<sup>*</sup></b>	0,025 – 10	0,025 – 10
<b>LOD (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	0,2	0,2
<b>LOQ (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	0,6	0,6
<b>RSD (%)</b>	0,5 – 17	0,1 – 18
<b>(<math>R^2</math>)</b>	0,998	0,999

<sup>\*</sup>Coefficiente de determinação obtido para a curva de calibração com 10 níveis.

Os valores de LODs e LOQs obtidos, com base na razão sinal ruído, para o método proposto foram menores quando comparados com outros trabalhos que empregaram a mesma técnica para determinação de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . No trabalho de Robaina (2016), por exemplo, em que foi determinado  $\text{Cl}^-$  em amostras de óleo bruto, o LOD e o LOQ encontrados foram de 0,5 e 1,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. O valor de LOD encontrado pelos autores mostrou-se menor quando comparados com um método oficial ASTM D6470 (2  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Ainda, ressalta-se que o método proposto possibilitou a utilização de uma ampla faixa linear de calibração, o que possibilita a análise de amostras com ampla variação nas concentrações do analitos, sem que haja a necessidade de diversas diluições da mesma amostra e ou pré-concentração.

Com relação aos valores de RSD, todas as amostras apresentaram valores inferiores a 9% com exceção das amostras C48 e da B4, as quais apresentaram valores mais altos de até 17% para  $\text{Cl}^-$  e 18% para  $\text{SO}_4^{2-}$ . Com base nisso, conclui-se que o método proposto apresentou boa precisão, considerando o fato de que as amostras analisadas possuem alta complexidade e algumas podem apresentar alta heterogeneidade. Os valores de coeficiente de determinação próximos de 1 indicam um bom ajuste linear do método para ambos os analitos.

## 5.4. Verificação da exatidão do método

### 5.4.1. Testes de recuperação

Uma das formas de validação da exatidão do método foi com a realização de testes de recuperação. Neste caso, alíquotas de três níveis de concentrações conhecidas de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram adicionadas às amostras e deixadas em contato por 24 horas para posterior extração com as condições ótimas. Os três níveis de adição foram selecionados baseados no valor real da amostra, sendo o primeiro nível correspondente a metade do valor real obtido, o segundo sendo uma adição de concentração próxima à concentração naturalmente presente na amostra e o terceiro uma concentração correspondente ao dobro do valor da concentração naturalmente presente na amostra. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 2.

**Tabela 2** - Valores de recuperação obtidos para adições conhecidas em três níveis para os analitos  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em amostras de rochas de perfuração após extração sólido-líquida à  $90 \pm 3$  °C, com agitação de 10 s no vórtex e determinação por IC ( $\text{mg g}^{-1} \pm \text{SD}$ ; n=3).

Adição ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
0	$12,3 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
6,0 / 1,0*	$18,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,1$
12 / 2,5*	$23,5 \pm 1,6$	$4,1 \pm 0,3$
25 / 5,0*	$36,4 \pm 1,2$	$6,3 \pm 0,2$
<b>Recuperação (%)</b>	93 – 97	85 – 94

\*Valores de adição para  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Como pode ser observado na Tabela 2, foram obtidas boas recuperações para ambos os analitos e níveis de adição, dentro da faixa desejável, variando entre 85% e 97% com valores de desvio padrão entre as análises inferiores a  $0,3 \text{ mg g}^{-1}$ , tais valores conferem ao método ótima exatidão. Ainda, valores de RSD inferiores à 10% foram obtidos, conferindo também uma boa precisão a metodologia desenvolvida.<sup>38</sup>

### 5.4.2. Análise de material de referência

O método proposto foi aplicado na análise de uma amostra de material de referência (SRM PACS-2) contendo  $\text{Cl}^-$  em matriz de sedimento marinho, sendo esta

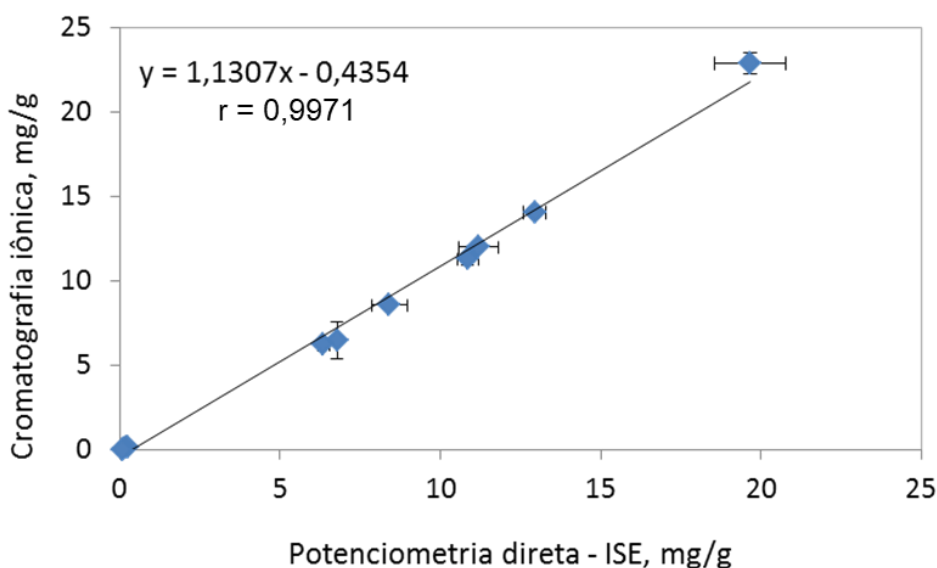
semelhante a matriz de um dos resíduos utilizados no desenvolvimento do método. Esse material de referência continha como valor informado  $30,0 \text{ mg g}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ , após a extração nas condições previamente otimizadas, a determinação por IC resultou na concentração de  $28,3 \pm 0,48 \text{ mg g}^{-1}$ , representando uma recuperação de 92,4%. Esse fato, comprova a exatidão do método no que diz respeito a determinação do  $\text{Cl}^-$ .

Por falta de material de referência contendo valores de concentração para  $\text{SO}_4^{2-}$ , a avaliação da exatidão com uso de amostras de referência não pôde ser realizada para este analito.

#### 5.4.2. Comparação com diferentes técnicas analíticas

Para os íons  $\text{Cl}^-$  os resultados de concentração obtidos com o método proposto, para as amostras de borra e rochas de perfuração, foram comparados com os obtidos por potenciometria empregando ISE. Para as determinações utilizando ISE, foi necessário a construção de uma curva de calibração a partir de padrões de  $\text{Cl}^-$  aplicada em uma faixa linear de 10 a  $900 \text{ mg L}^{-1}$ . As amostras então foram devidamente diluídas com água ultrapura e com uma solução de  $\text{NaNO}_3$   $5 \text{ g L}^{-1}$  para ajustar a força iônica (2% v/v), minimizando possíveis interferências. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos por cromatografia iônica por correlação linear e estão apresentados na Figura 11.

**Figura 11** - Correlação dos resultados obtidos para  $\text{Cl}^-$  por IC e por ISE via regressão linear para as amostras C45 – C51 e B1 – B4, após aplicação do método proposto. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão ( $n=3$ ).



O coeficiente de correlação da reta bastante próximo de 1, indica uma forte correlação entre os resultados obtidos por ambas as técnicas para todas as amostras aplicadas. A boa correlação obtida entre os resultados obtidos por IC e por ISE confirma a boa exatidão do método para determinação de  $\text{Cl}^-$ .

Adicionalmente, os resultados obtidos para  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em uma das amostras de rocha de perfuração (C44) foram comparados com os obtidos por eletroforese capilar (CE) e os resultados estão dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3** - Concentrações dos analitos  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  obtidas para a amostra C44 após aplicação do método proposto e determinação por IC e por CE. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão (n=3).

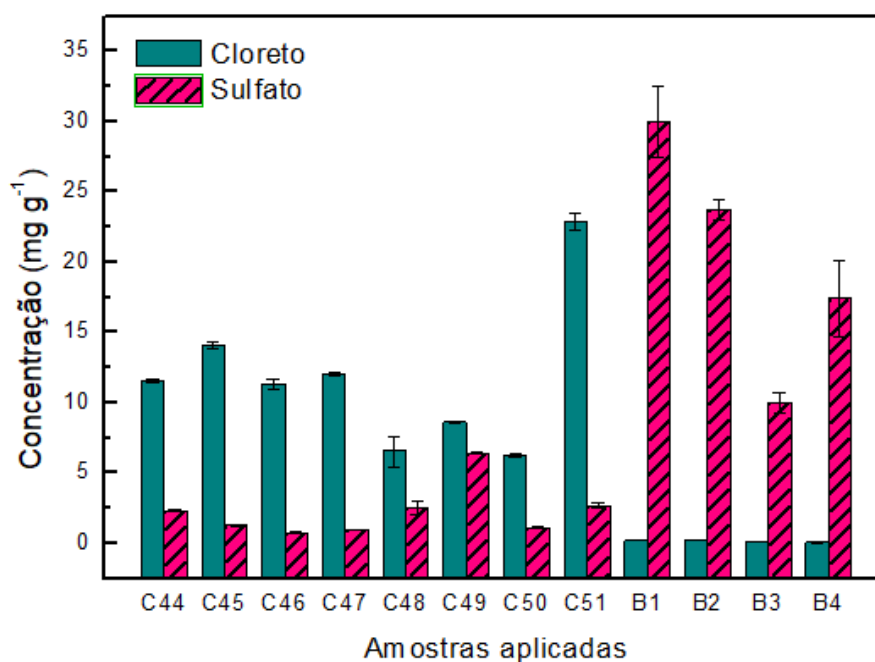
<b>Técnica</b>	<b><math>\text{Cl}^-</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\text{SO}_4^{2-}</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
<b>IC</b>	164,7 $\pm$ 0,3	26,6 $\pm$ 0,6
<b>CE</b>	185,5 $\pm$ 3,5	28,7 $\pm$ 0,5

Os resultados obtidos indicam que há uma boa concordância entre os resultados obtidos por CE e os obtidos pelo método proposto usando IC para ambos os analitos. Observa-se que para  $\text{Cl}^-$  houve uma concordância de 88,7% e para  $\text{SO}_4^{2-}$  de 92,7%.

#### 5.4.3. Aplicação analítica

O método proposto foi aplicado para determinação de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em 8 amostras de rochas de perfuração (C45-C51) e em 4 amostras de borra (B1-B4) com características e origens distintas. Os resultados obtidos para as concentrações de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  nas amostras analisadas estão dispostos na Figura 12.

**Figura 12** - Concentrações de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  obtidas para as amostras de rochas de perfuração de C44 a C51 e borra oleosa de B1 a B4 após determinação por IC. Concentração expressa como média  $\pm$  desvio padrão (n=3).



Como pode-se observar na Figura 13, para as amostras de rocha obteve-se altas concentrações de  $\text{Cl}^-$  variando entre 8,0 e 23  $\text{mg g}^{-1}$  e concentrações menores para  $\text{SO}_4^{2-}$  variando entre 0,7 e 7,0  $\text{mg g}^{-1}$ . Para as amostras de borra o contrário foi observado, altas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , as quais variam entre 9 e 30  $\text{mg g}^{-1}$  e baixas concentrações de  $\text{Cl}^-$ , variado entre 0,02 e 0,2  $\text{mg g}^{-1}$ . Valores de desvio padrão baixos como os obtidos conferem boa precisão para o método, levando em conta a heterogeneidade da matriz. Além disso, as análises apresentaram valores de RSD inferiores a 3% conferindo boa precisão.

A grande variação nos valores observados comprova a heterogeneidade das amostras em questão. A diferença nas concentrações de  $\text{Cl}^-$  entre as amostras é explicada pelo fato das rochas de perfuração estarem em contato direto com a água do mar, rica em  $\text{Cl}^-$ , e com a fluido de perfuração, diferentemente da borra oleosa que é gerada no refino do petróleo e pouco entra em contato com a água marinha. No caso da borra a presença de concentrações elevadas de  $\text{SO}_4^{2-}$  pode estar diretamente relacionada com a sua geração, vinda diretamente do petróleo, que contém enxofre em grandes quantidades.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que o método desenvolvido se mostrou adequado, apresentando resultados satisfatórios para a determinação de cloreto e sulfato por IC após extração sólido-líquida para as amostras de rocha de perfuração e para borra oleosa.

Ainda, as análises por IC proporcionam boa frequência analítica, mesmo quando utilizando corridas de 18 min devido ao fato de possibilitar a análise de diversos analitos e utilização de baixos volumes de amostra. Os parâmetros de mérito obtidos apresentaram-se satisfatórios, com baixos LODs e LOQs, possibilitando a análise de amostras com concentrações bastante baixas ou bastante diluídas, não diminuindo a funcionalidade da coluna cromatográfica.

O método mostrou boa precisão visto que os valores de RSD para a maioria das amostras analisadas se encontraram inferiores a 9%. Ainda, o método proposto mostrou-se exato, possibilitando comparações com métodos alternativos e testes de adição e recuperação com resultados entre 85 a 97%. Outro meio de comparação aplicado foi a análise de material de referência, na qual obteve-se um ótimo resultado para cloreto. Contudo, a análise de sulfato por material de referência não foi possível de ser realizada devido a falta do mesmo.

A aplicação do método em diversas outras amostras comprovou a características distintas deste tipo de resíduos, apresentando concentrações bastante diferentes entre as amostras. Concentrações muito mais elevadas de cloreto foram obtidas nas amostras de rocha de perfuração do que nas amostras de borra. Para a borra o contrário foi observado, as maiores concentrações observadas nestas amostras foram de sulfato.

Por fim, chegou-se à conclusão que foi possível desenvolver um método eficiente, rápido e prático para caracterização destes resíduos, quanto à  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , utilizando extração sólido-líquida em meio aquoso e empregando a técnica de análise por IC.

## REFERÊNCIAS

<sup>1</sup>JAFARINEJAD, Shahryar. **Petroleum Waste Treatment and Pollution Control**. United Kingdom: Elsevier, 2016. 378 p.

<sup>2</sup>ANDRADE, Maria Rosiane de Almeida; BRITO, André Luiz Fiquene de; MUNIZ, Ana Cristina Silva. **Tratamento da Borra Oleosa de Petróleo e Estudo Cinético do Processo de Estabilização por Solidificação**. Revista Brasileira de Ciências Ambientais. [s.i.], p. 1-10. mar. 2014.

<sup>3</sup><http://www.petrobras.com.br/pt/> acessado em 12/04/2019

<sup>4</sup>CAMPOS, Letícia Ferraço de et al. Estudo da geração de resíduos nas operações de perfuração e cimentação durante a construção de poços marítimos de petróleo e gás. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, [s.l.], v. 10, n. 1, p.119-138, 30 dez. 2016. Essentia Editora.

<sup>5</sup>SCHAFFEL, Silvia Blajberg. **A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil**. 2002. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

<sup>6</sup>SOUZA, Paulo Juvêncio Berta de; LIMA, Valdir Luiz de. **Avaliação das técnicas de disposição de rejeitos da perfuração terrestre de poços de petróleo**. 2002. 38 f. - Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.

<sup>7</sup>SILVA, Daniel Nobre Nunes da. **Tratamento de cascalhos de perfuração utilizando sistema microemulsionados**. 2015. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2015.

<sup>8</sup>ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71 p.

<sup>9</sup>MARQUES, Sheyla Karolina Justino. **Produção de tijolos resíduo-cedimento usando cascalho de perfuração e cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. 2015. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2015.



- <sup>10</sup>GUIMARÃES, Adriana Karla Virgolino et al. **Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, [s.l.], v. 21, n. 2, p.265-274, 20 jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO).
- <sup>11</sup>HU, Guangji; LI, Jianbing; ZENG, Guangming. **Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review**. Journal Of Hazardous Materials, [s.l.], v. 261, p.470-490, out. 2013. Elsevier BV.
- <sup>12</sup>MORAES, Diogo P. de et al. **Microwave-Assisted Procedure for Salinity Evaluation of Heavy Crude Oil Emulsions**. Energy & Fuels, [s.l.], v. 24, n. 4, p.2227-2232, 15 abr. 2010. American Chemical Society (ACS).
- <sup>13</sup>ROBAINA, Nicolle F. et al. **Determination of chloride in brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking**. Journal Of Chromatography A, [s.l.], v. 1458, p.112-117, ago. 2016. Elsevier BV.
- <sup>14</sup>E.GREENBERG, Arnold; CLESCERI, Lenore S.; EATON, Andrew D.. INORGANIC NONMETALS: FLOURIDE. In: E.GREENBERG, Arnold; CLESCERI, Lenore S.; EATON, Andrew D.. **Standard methods for the examination of water and wastewater**.18. ed. Washington, Dc: American Public Health Association, 1992. p. 59-64.
- <sup>15</sup>E.GREENBERG, Arnold; CLESCERI, Lenore S.; EATON, Andrew D.. INORGANIC NONMETALS: CHLORINE (RESIDUAL). In: E.GREENBERG, Arnold; CLESCERI, Lenore S.; EATON, Andrew D.. **Standard methods for the examination of water and wastewater**.18. ed. Washington, Dc: American Public Health Association, 1992. p. 36-48.
- <sup>16</sup>MARQUES, Thiago L.; COELHO, Nívia M.m.. **Proposed flow system for spectrophotometric determination of fluoride in natural waters**. Talanta, [s.l.], v. 105, p.69-74, fev. 2013. Elsevier BV.
- <sup>17</sup>D. C. Harris. **Análise Química Quantitativa**, 8<sup>a</sup>. ed., LTC, Brasil, 2012
- <sup>18</sup>SOHAIL, M.; MARCO, R. de. **ELECTRODES | Ion-Selective Electrodes**. Reference Module In Chemistry, Molecular Sciences And Chemical Engineering, [s.l.], v. 1, n. 1, p.103-109, jun. 2013. Elsevier.

<sup>19</sup>FERNANDES, Julio Cesar Bastos; KUBOTA, Lauro Tatsuo; OLIVEIRA NETO, Graciliano de. **Ion-selective electrodes: historical, mechanism of response, selectivity and concept review**. Quím. Nova, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 120-130, Feb. 2001.

<sup>20</sup>J., Wang. **Analytical Electrochemistry**. 2. ed. New York: Vch, 2000.

<sup>21</sup>TORRES, Karin Yanet Chumbimuni et al. **Recentes avanços e novas perspectivas dos eletrodos íon-seletivos**. Quím. Nova, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 1094-1100, out. 2006.

<sup>22</sup>HUANG, Shengfeng et al. **Portable fluoride-selective electrode as signal transducer for sensitive and selective detection of trace antibiotics in complex samples**. Biosensors And Bioelectronics, [s.l.], v. 128, p.113-121, mar. 2019. Elsevier BV.

<sup>23</sup>SPANO, Nadia et al. **Free fluoride determination in honey by ion-specific electrode potentiometry: Method assessment, validation and application to real unifloral samples**. Arabian Journal Of Chemistry, [s.l.], v. 11, n. 4, p.492-500, maio 2018. Elsevier BV.

<sup>24</sup>COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO, Pierina S.. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, Sp: Editora Unicamp, 2006.

<sup>25</sup>Alves, Marcos. **Cromatografia de íons**. Metrohm, Pensalab disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1060198/LOQ4001/Apresentacao%20Teorica%2020102014.pdf> acessado em 17/11/2019.

<sup>26</sup>SEUBERT, Prof. Dr. A. et al. **Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography**. Herisau, Switzerland: Metrohm, 2002. 110 p.

<sup>27</sup>HE, Xiaohui et al. **Determination of inorganic anions in the whole blood by ion chromatography**. Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis, [s.l.], v. 163, p.58-63, jan. 2019. Elsevier BV.

<sup>28</sup>FA, Yun et al. **Simultaneous detection of anions and cations in mineral water by two dimensional ion chromatography**. Journal Of Chromatography A, [s.l.], v. 1554, p.123-127, jun. 2018. Elsevier BV.

- <sup>29</sup>SEQUANT. **A PRACTICAL GUIDE TO ION CHROMATOGRAPHY: An introduction and troubleshooting manual**. 2. ed. Umeå, Sweden: Sequant Ab, 2007. 26 p.
- <sup>30</sup>LIU, Jing-min et al. **Advanced analytical methods and sample preparation for ion chromatography techniques**. Rsc Advances, [s.l.], v. 5, n. 72, p.58713-58726, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).
- <sup>31</sup>HENDERSON, Inga K.; SAARI-NORHAUS, Raaidah; ANDERSON, James M.. **Sample preparation for ion chromatography by solid-phase extraction**. Journal Of Chromatography A, [s.l.], v. 546, p.61-71, jan. 1991. Elsevier BV
- <sup>32</sup>AGUIAR JÚNIOR, Carlos A. S. et al. **Extração em fase sólida de resíduos de agrotóxicos de água superficial, empregando um sorvente de menor retenção**. Química Nova, [s.l.], v. 41, n. 6, p.641-647, 28 mar. 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- <sup>33</sup>Sulcek, Z.; Povondra, P.; **Methods of Decomposition in Inorganic Analysis**, CRC Press: Boca Raton, 1989
- <sup>34</sup>ANTES, Fabiane G. et al. **Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro**. Química Nova, Santa Maria - Rs, v. 33, n. 5, p.1130-1134, abr. 2010.
- <sup>35</sup>PICÓ, Yolanda. **Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples**. Trac Trends In Analytical Chemistry, [s.l.], v. 43, p.84-99, fev. 2013. Elsevier BV.
- <sup>36</sup>BENDICHO, C. et al. **Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry**. Trac Trends In Analytical Chemistry, [s.l.], v. 31, p.50-60, jan. 2012. Elsevier BV.
- <sup>37</sup>DEBACHER, Nito A.; SPINELLI, Almin; NASCIMENTO, Maria da Graça. **Manual de Segurança do Departamento de Química da UFSC**. Florianópolis, 2008.
- <sup>38</sup>SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R., **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª edição Norte-Americana, Thomson Learning, São Paulo, 2006. Sessão 8, p. 165.