

LIXIVIAÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR ULTRA-SOM PARA DETERMINAÇÃO DE Fe, Ni e V EM AMOSTRAS DE ASFALTENOS COM ICP OES

Aluno: André Luiz Saraceno Meliande
Orientador: Carmem Lúcia Porto da Silveira

1. Introdução

O petróleo é constituído por uma vasta variedade de hidrocarbonetos, ametais e metais traço. Dentro destes constituintes, existe uma classe específica de hidrocarbonetos, a de maior peso molecular, que vem atraindo atenção dos pesquisadores na tentativa de elucidação da sua estrutura: as resinas e os asfaltenos. Estes últimos podem ser encontrados de diversas formas na matriz petrolífera, desde solvatados por resinas e hidrocarbonetos aromáticos, até em forma de micelas, em um equilíbrio com o resto da matriz [1]. Atualmente, asfalteno é definido como sendo uma classe a qual pertencem os compostos solúveis em hidrocarbonetos aromáticos, como tolueno, e insolúveis em alcanos, como n-heptano [2]. O estudo de metais nas frações mais pesadas do óleo cru, como os asfaltenos, tem sido de grande importância visto que, primeiramente, podem causar dificuldades no refino do óleo, e segundo, por proverem informações importantes acerca do óleo (origem, migração, biodegradação) e de lixiviações feitas pela água, que têm papel importante na prospecção de óleos. Os metais mais abundantes são V, Ni, Fe e Na, sendo os primeiros predominantes [3].

Contudo, é também sabido que tal fração, insolúvel em n-heptano e solúvel em tolueno, é a principal causadora de problemas associados ao processamento térmico e catalítico dos resíduos do petróleo e recuperação do óleo cru. Com respeito ao processo catalítico, os asfaltenos afetam a taxa de hidrodesulfurização, por ocasião do envenenamento do catalisador, e podem limitar o nível máximo de conversão no processo de *hidrocracking* em função da formação de *sludge* [4]. Outro problema causado pelo asfalteno é o fato de que durante o processo de recuperação do óleo, existindo a possibilidade da precipitação de asfalteno, existe a possibilidade do fluxo de óleo ser diminuído ou até mesmo interrompido, causando sérios problemas na indústria.

Níquel e vanádio são encontrados no petróleo na forma de complexos organometálicos, que podem ser divididos em duas categorias: metaloporfirinas, e metais complexos não-porfirínicos. Ambas as categorias, porfirinas e não-porfirinas podem ser distribuídas numa grande faixa de ebulição (350 – 650°C), refletindo variações significantes no peso molecular, estrutura e polaridade. Metaloporfirinas e metais complexos não-porfirínicos tendem a precipitar como parte do asfalteno numa extensão que varia com a origem do óleo [5]. O conhecimento do ambiente molecular associado a ambos, níquel e vanádio, no óleo cru pesado e no asfalteno é necessário para prover um entendimento dos mecanismos biogeoquímicos responsáveis pela introdução desses metais durante os processos de maturação e de formação do petróleo [6].

Já o ferro, pode ser encontrado na forma de compostos inorgânicos em suspensão ou compostos organometálicos. E também, a sua presença no óleo é simplesmente devido a sua adsorção por parte de dutos e ferrugem, não estando atrelado a ele informações geoquímicas do petróleo. Como poluente, ele pode ser produto de corrosão nos tanques de estoque ou nos materiais utilizados na extração [7]. A formação de *sludge asfáltico* vem sendo reconhecida como um problema grave, especialmente nos processos de acidificação da matriz, quando o óleo cru entra em contato com ácido contendo íons metálicos dissolvidos, principalmente íon

férrico. Esse fenômeno sugere que o asfaleno interage fortemente com íons metálicos, o que pode alterar as suas propriedades de precipitação e peptização [8].

É necessário, então, que se quantifique a presença desses metais prejudiciais no óleo cru e em unidades de destilação, e que de alguma forma se reduza o seu efeito durante ou antes do processo. Assim, é importante o monitoramento das etapas de processo por diversos motivos: determinar o potencial de envenenamento do catalisador causado pelo metal contido na alimentação, monitorar o grau de colapso químico ou físico do catalisador na obtenção do produto, além de indicar mudanças de operação no processo.

A análise desse tipo de matriz vem sendo estudada com diversas técnicas, plasma indutivamente acoplado (ICP), absorção atômica (AA), e espectrometria de fluorescência de Raio-X (XRF). Cada técnica deve ser avaliada em termos de preparação da amostra, sensibilidade, tempo de análise e facilidade de operação antes de se aplicar. A Espectrometria de Absorção Atômica foi a primeira técnica analítica utilizada na determinação de metais em compostos orgânicos [9,10]. AAS fornece grande sensibilidade, em troca de cuidadosa e extensiva preparação da amostra, correção matriz-amostra detalhada e cuidadoso sub-amostramento. XRF requer pouco, em termos de preparação da amostra, porém fornece baixa sensibilidade e necessita de maiores correções de matriz. Contudo, o desenvolvimento das técnicas espectrométricas de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [7,11-12], proporcionaram a obtenção de maior sensibilidade, a capacidade de análise multielementar, o baixo consumo de amostra e faixa linear expandida.

Devido a complexidade de tais matrizes, é necessário que se faça um pré-tratamento das amostras de forma a serem compatíveis com o sistema de introdução, ou seja, não comprometer a estabilidade do plasma e com isso possibilitar uma análise bem sucedida. Assim, verificou-se através de vários estudos que a conversão de tais matrizes orgânicas em matrizes aquosas, através de dissolução ácida, proporcionaria melhores resultados. Entretanto, tal método é dispendioso em termos de tempo de preparação de amostra, além do fato de possibilitar a perda de elementos voláteis [13,14]. Nessa tentativa, desenvolveram-se técnicas, como a diluição direta e a decomposição ácida, ambas atingindo ótimos resultados, mas com o empecilho de possibilitarem perdas de analitos e requererem condições especiais de trabalho, como alta potência do plasma e câmaras de refrigeração. Contudo, a decomposição ácida, em vasos de teflon fechados, minimiza tais perdas [15], permanecendo os riscos de explosão e de contaminação. Sanz-Segundo et al [10] desenvolveram um método de decomposição por microondas para processar grande número de amostras e evitar o risco de explosões. Mesmo assim, o método ainda requer muito tempo para preparação das amostras e também corre o risco da decomposição não ser completa.

A determinação direta de metais em solventes não-aquosos é possível e evita-se gastar muito tempo na preparação das amostras e contaminação, contudo outras dificuldades associadas a este método, chamado de diluição direta, aparecem como consequência na diversidade de viscosidade, densidades, inflamabilidade e até mesmo cuidados específicos com a segurança do operador, visto a toxicidade de vários compostos orgânicos. Além do mais, quando se trabalha com diluição direta, a sua aspiração direta para o equipamento fica comprometida, pois pode causar problemas de estabilidade no plasma, necessitando de estratégias de desolvatação e até mesmo o uso de fluxo auxiliar de oxigênio.

O alvo dos estudos atualmente é o de atingir uma metodologia de pré-tratamento de amostras de asfaltenos que minimize as problemáticas envolvidas nas já existentes metodologias, mantendo as ótimas respostas obtidas. Alguns procedimentos que se baseiam na extração do elemento por um agente ácido ou oxidante vem mostrando-se altamente satisfatórios. Tais procedimentos foram chamados de lixiviação e envolvem a solubilização dos metais no solvente de lixiviação sem que haja a necessidade da destruição da matriz da

amostra. O uso desta técnica associada ao ultra-som pode acelerar alguns passos da análise, além de melhorar a extração do analito da matriz considerada. A irradiação ultra-sônica induz cavitação acústica no meio aquoso: quando uma onda ultra-sônica passa através de um líquido, a oscilação da onda de pressão pode causar o fenômeno da cavitação, que envolve a formação, crescimento, oscilação e implosões de inúmeras pequenas bolhas de gás chamadas de bolhas de cavitação. Como resultado da implosão das bolhas de cavitação, o centro da bolha em colapso atinge grandes temperaturas e pressões, o que resulta na termólise do soluto e da formação do radical hidroxil e peróxido de hidrogênio. Quando ocorre o colapso de uma bolha de cavitação perto da superfície de uma amostra sólida, microjatos de solvente se propagam em velocidades maiores que 100m s^{-1} , causando erosão da superfície e ruptura da partícula, e com isso, a geração de partículas de tamanho ainda menores.

Como consequência do fenômeno da cavitação, quando uma suspensão é submetida à irradiação ultra-sônica, o analito presente no sólido pode ser perfeitamente extraído para o meio líquido. Quando todo analito presente na fase sólida é extraído para a fase líquida, somente é necessário o sobrenadante para a leitura no equipamento de ICP OES.

A extração associada com a sonicação vem ganhando força como método de tratamento de amostra, mas alguns resultados controversos vêm sendo reportados com relação à eficiência da extração, fato que só pode ser explicado tendo como base a influência crítica de fatores como o aparelho utilizado para a sonicação, a necessidade de se pré-aquecer a amostra, a concentração do ácido utilizado e o tempo de exposição à radiação ultra-sônica.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar uma metodologia para determinação de Fe, Ni e V em amostras de asfalto, baseada na lixiviação ácida assistida por ultra-som.

3. Metodologia

3.1 – Dispositivo Ultra-sônico

Dentre os diversos dispositivos disponíveis em sonoquímica, o banho ultra-sônico bem como a sonda são os mais utilizados. Alguns artigos relacionados à extração utilizando banhos ultra-sônicos vem sendo reportados. El Azouzi et al [16] testou os seguintes meios aquosos em USLE com vários metais provenientes de tecido de mexilhão com banho ultra-sônico: H_2O , HCl ($3,6\text{ mol L}^{-1}$), HNO_3 ($4,8\text{ mol L}^{-1}$), HNO_3/HCl ($3,2\text{ mol L}^{-1}$; $1,2\text{ mol L}^{-1}$), $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($2,4\text{ mol L}^{-1}$; $0,1\text{ mol L}^{-1}$), $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($3,2\text{ mol L}^{-1}$; $0,1\text{ mol L}^{-1}$) e $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($1,6\text{ mol L}^{-1}$; $1,2\text{ mol L}^{-1}$; $0,1\text{ mol L}^{-1}$). Os melhores resultados de recuperação foram obtido na combinação $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$: Cd, 95%; Cu 100% e Cr 54%, sendo necessário a sonicação por um período de 180 minutos. Minami et al [17] usando o mesmo dispositivo ultra-sônico (banho ultra-sônico), reportou uma extração quantitativa de metais como Cd, Cu, Mn e Pb a partir de diferentes materiais biológicos usando HNO_3 1 mol L^{-1} como meio aquoso, com apenas 5 minutos de sonicação. Bermejo-Barrera et al [18] reportou uma otimização multivariada de lixiviação ácida assistida por banho ultrasônico para determinação de elementos traço em frutos do mar usando AAS. Os elementos na qual esse estudo de otimização de lixiviação ácida foram alvo são: As, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, Se, Zn, Ca, Fe, Hg e Mg. Como uma regra geral, os autores determinaram que o tamanho da partícula não tem importância alguma (entre 30 e $> 300\text{ }\mu\text{m}$). Também, determinaram que o tempo ideal de sonicação seria de 10 minutos. Finalmente, concluíram que a temperatura de aquecimento da amostra também não é significativa para a maioria dos casos estudados. Amoedo et al [19] obteve extração incompleta de Pb de tecido de mexilhão após 60 minutos de sonicação em um

banho. Como últimas observações, o dispositivo ultra-sônico não entra em contato direto com o meio líquido e muitas amostras podem ser introduzidas simultaneamente no banho ultra-sônico sem requerer equipamento específico.

3.2 - Instrumentação

As amostras foram lidas diretamente com ICP OES, da Perkin Elmer, modelo Plasma P1000 (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA), equipado com um monocromador do tipo Ebert com rede holográfica com 2400 ranhuras mm^{-1} e um gerador RF de 27,12 MHz. As linhas analíticas de emissão (nm) escolhidas foram: Fe (238,2), Ni (231,6) e V (292,4). O sistema de introdução da amostra no ICP consiste em um nebulizador pneumático do tipo Cross-flow, com uma câmara de nebulização tipo Scott-Fassel. Uma bomba peristáltica foi utilizada para alimentar o sistema de introdução da amostra. O banho ultra-sônico utilizado foi USB 124 (São Paulo, Brasil), programável num tempo máximo de 12 minutos, com geração de ondas ultra-sônicas de 40 kHz de frequência e capacidade de 1L de água.

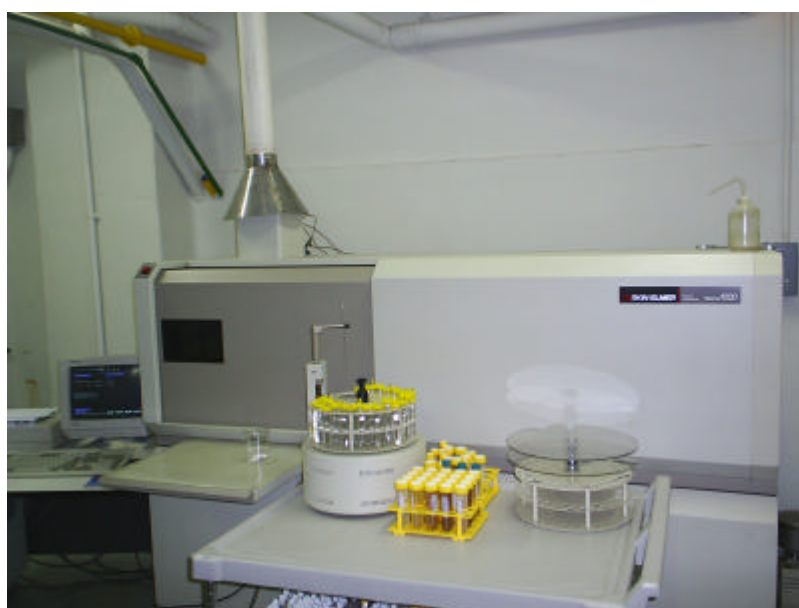


Fig 1. ICP OES utilizado no experimento.

Tabela 1.
operacionais
medições em ICP

Parâmetro	Ajuste
Potência RF (Watt)	1000
Fluxo de Argônio no Plasma (L min^{-1})	15
Fluxo de Argônio no nebulizador (L min^{-1})	1,0
Fluxo de Argônio intermediário (L min^{-1})	1,0
Taxa de aspiração (mL min^{-1})	0,8
Tempo de Integração (s)	0,1

Parâmetros
ajustados para as
OES

3.3 – Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados são qualificados para fins analíticos. Água deionizada (18,2 M Ω cm) obtida de um equipamento Milli-Q (Bedford, MA, EUA) foi utilizada no preparo de todas as soluções aquosas. Ácido nítrico (Carlo Erba, Milão, Itália) foi ainda purificado num sistema de subdestilação. Tolueno, utilizado no teste de diluição direta, da empresa Merck (Darmstadt, Alemanha). Soluções padrão dos analitos foram preparadas a partir de soluções 1000 mg L⁻¹ (Fe e Ni: Merck, Brasil; V: Riedel der Haen, Alemanha). Um padrão organometálico multielementar (Conostan 21, Conoco, Ponca City, OK, EUA) com concentração dos analitos de 500 μ g g⁻¹ foi usado para fortificar as amostras de asfalto.

3.4 – Materiais de referência e amostras

Como não há material certificado disponível para óleo cru, o NIST SRM 1634c, elementos traço em óleo combustível residual (National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA) foi utilizado neste trabalho para validação do método.

A amostra de asfalto utilizada neste estudo foi também obtida a partir do NIST SEM 1634c.

3.5 – Amostra sólida de asfalto

As amostras de asfaltos foram obtidas através do processamento do NIST 1634c de acordo com o seguinte procedimento, desenvolvido por Duyck et al [20]: precipitação do asfalto em heptano. Para se evitar variações no balanço de massa devido a perdas por evaporação de hidrocarbonetos leves (não contendo elementos traço em concentração significativa), todas as amostras de óleo foram aquecidas, num período de uma noite, a 80°C, para somente depois serem utilizadas. Heptano aquecido foi utilizado para remover resinas adsorvidas no asfalto, que eram então recuperados com tolueno. Os solventes eram evaporados com auxílio de vácuo e os asfaltos estocados em recipientes de vidro, a -10°C no escuro, para análise posterior.

3.6 – Procedimento de diluição direta

Amostras de asfalto, pesadas exatamente, em torno de 0,1g, eram colocadas em frascos volumétricos e dissolvidas em tolueno, obtendo-se ao final uma solução de massa de cerca de 10g. Padrão organometálico multielementar Conostan era adicionado a estas soluções para testes de recuperação.

3.7 – Procedimento de lixiviação ácida.

Amostras de asfalto, de massa exata em torno de 0,2g, eram colocadas diretamente em tubos de centrifugação, com 10mL de HNO₃ (agente ácido-oxidante). A estas amostras ainda foi introduzido um certo volume do padrão interno Sc 1mg g⁻¹. Devido a alta viscosidade das amostras de óleo, eles foram primeiramente dissolvidas numa pequena porção de tolueno e só depois dispersas em ácido nítrico concentrado. As amostras ainda foram levadas a um banho de ultra-som, cujo tempo de exposição foi de 20 minutos, seguido de um aquecimento a 85°C por 30 minutos.

	Fe	Ni	V		
Tabela 2. otimizadas lixiviação Ni e V.	Tempo de aquecimento (min)	30	30	30	Condições para ácida de Fe,
	Tempo de exposição ao US (min)	20	20	20	
	Concentração de HNO ₃ (mol L ⁻¹)	16	16	16	

3.8 – Preparação dos padrões

Os padrões para calibração utilizados no método de lixiviação ácida foram preparados misturando-se padrões mono elementares aquosos dos elementos estudados em soluções de ácido nítrico concentrado, com volume apropriado de padrão interno Sc (1 mg g⁻¹). As determinações de Fe, Ni e V foram feitas com ICP OES de acordo com os ajustes otimizados reportados na Tabela 1.

4.0 – Resultados e discussão

Um método de análise direta foi desenvolvido no qual amostras orgânicas são dispersas em ácido nítrico e os analitos de interesse contidos nessa matriz são extraídos com auxílio de sonicação e aquecimento. Um padrão organometálico contendo 21 elementos foi adicionado às amostras, o padrão de referência NIST (SEM) “Trace elements in residual fuel oil”, sofreu igual tratamento ao das amostras. Este método de análise direta foi submetido a uma comparação, com outro em relação à etapa de preparação da amostra que foi a diluição direta, e os resultados também foram obtidos com ICP OES.

Vem sendo reportado que a utilização de sonda ultra-sônica permite uma extração mais eficiente e diminui o tempo de exposição ao ultra-som, principalmente devido a maiores radiações alcançadas com tais equipamentos [21]. Contudo, o banho ultra-sônico foi utilizado neste trabalho devido às suas vantagens com relação à sonda, a saber, maior disponibilidade, preço, e o fato de que o dispositivo ultra-sônico não entra em contato direto com a amostra. Este último é ainda mais especial neste caso em que os analitos de interesse são componentes do material com que é produzida a sonda (Ti, Ni e Cr), e que é possível ocorrer a extração destes elementos, visto que a matriz em questão é fortemente ácida.

A distribuição de Fe, V e Ni em asfaltenos foram investigadas neste trabalho. A amostra de asfalto foi caracterizada por quantidades substanciais dos metais. Essa alta concentração detectada está associada ao asfalto indicando alta capacidade de fixação de metais com polaridade e peso molecular crescentes das moléculas orgânicas. O fato dos elementos traço estarem associados a frações de asfalto do óleo, indica que, possivelmente, há uma relação entre a incorporação dos metais e a gênese do asfalto. Com isso, uma análise da presença de certos metais em asfalto pode oferecer informações significativas com relação à geoquímica do óleo.

A importância do marcador V/Ni manifestou-se quando vários óleos, de diferentes partes do mundo foram correlacionados com base na constância do marcador V/Ni deles. A

uniformidade dos resultados sugere que o Ni e V, possivelmente, foram incorporados durante a gênese do asfalteno [22].

Uma condição ótima de pré-tratamento das amostras, para determinação multielementar em ICP OES foi obtida: Ácido nítrico concentrado, aquecimento por 30 minutos e exposição ao ultra-som num período de 15 minutos.

4.1 – Figuras de Mérito

Desde o momento em que o analito é extraído pelo ácido nítrico concentrado, o efeito do ácido na solução e taxa de transporte do analito, na formação do aerossol e das características térmicas do plasma devem ser consideradas [19]. De forma a compensar esses efeitos de matriz, as soluções de calibração foram feitas utilizando-se padrões inorgânicos

MÉTODO	METAIS	LOD	LOQ	RSD (%)	R (%)
Este trabalho	V	1.0 ng g ⁻¹	3.4 ng g ⁻¹	4.9	100
PN-ICPOES	Ni	0.7 ng g ⁻¹	2.4 ng g ⁻¹	0.8	103
Lixiviação	Fe	0.9 ng g ⁻¹	3.1 ng g ⁻¹	8.1	90
Este trabalho	V	1.5 ng g ⁻¹	5.0 ng g ⁻¹	11.0	87
PN-ICPOES	Ni	---	---	---	---
Diluição direta	Fe	17.9 ng g ⁻¹	59.2 ng g ⁻¹	8.4	80
ET-AAS [13]	V	4 µg g ⁻¹	13 µg g ⁻¹	< 8	105
Microemulsão					
USN-ICP-MS	V	0.02 µg L ⁻¹	---	3.0	94
[23]	Ni	0.4 µg L ⁻¹		3.0	99
Diluição direta	Fe	0.5 µg L ⁻¹		18.0	84

diretamente misturados ao ácido nítrico concentrado. Sob essas condições, as curvas analíticas dos elementos foram obtidas. Os limites de detecção (LOD's) e os limites de quantificação (LOQ's) foram calculados usando respectivamente $LOD = 3S_b/m$ e por $LOQ = 10S_b/m$. Os LOD's e LOQ's (Tabela 3.) obtidos estão em nível de ng g⁻¹.

Tabela 3. Comparação das figuras analíticas de mérito obtidas neste trabalho e com valores reportados.

4.2 – Precisão e exatidão

A precisão do processo de lixiviação ácida e determinação por ICP OES foi avaliada através da análise da amostra do asfalteno NIST 1634c, que foi submetida ao processo de lixiviação ácida (sob condições otimizadas, de acordo com a Tabela 2.). Fe, Ni e V foram determinados e os resultados expressos em RSDs (%) foram 8,1, 0,8 e 4,9 %, respectivamente.

O material de referência, NIST 1634c, *Trace elements in residual fuel oil*, e as amostras de asfaltenos foram preparadas com Conostan S-21 para serem analisadas de forma a se obter a exatidão do processo. NIST 1634c fornece conteúdo certificado apenas para Ni e V. Eles foram submetidos três vezes ao processo otimizado de lixiviação ácida de acordo com a Tabela 2 e cada lixívia foi analisada três vezes. Os resultados obtidos estão reportados na Tabela 3, e estão de acordo com os valores certificados em todos os casos.

4.3 - Aplicação

Amostra de asfalto foi analisada com ICP OES usando a extração assistida por ultra-som otimizada. Amostras de asfaltos também foram preparadas por diluição direta com tolueno e os analitos determinados por ICP OES com o objetivo de obter valores de referência

Metal	Lixiviação de asfalto	Diluição direta de asfalto
V	86 ± 2	84 ± 3
Ni	224 ± 5	217 ± 4
Fe	58 ± 4	53 ± 3

de recuperações e compara-los com o método proposto. O NIST 1634c foi também analisado visando as concentrações certificadas de V e Ni. Os resultados (reportados nas Tabelas 3 e 4) indicam que as recuperações dos analitos no material de referência estão perto de 100% e os resultados alcançados para as amostras de asfaltos foram comparáveis aos obtidos através do método de referência.

Tabela 4. Concentrações médias (in $\mu\text{g g}^{-1}$) e desvios padrão ($n = 3$) dos metais depois de fracionamento de 1,0g de NIST 1634c

5. Conclusões

Uma dissolução ácida assistida por ultra-som, de amostras de asfaltos foi desenvolvida para determinação multielementar em ICP OES. Usando este procedimento, a total extração dos elementos foi atingida de forma rápida, resultando em soluções que eram aspiradas diretamente para o ICP. A sonicação foi estudada, e determinada como sendo crucial neste processo de dissolução. O método foi testado usando um óleo combustível de referência e sua fração de asfaltos. Os resultados foram comparados com valores certificados e com os obtidos com o método de diluição direta em tolueno. Foram obtidas excelentes recuperações para os metais estudados. O procedimento proposto é bastante atraente, visto o baixo uso de reagentes e exigindo o mínimo de trabalho laboratorial.

6. Referências

- 1- CARRIER, H., PLANTIER, F., DARIDON J.L., LAGOURETTE B., LU Z. Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils **J. of Petrol. Sci. & Eng.** 2000; 27: 111-117.
- 2 - SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**, Dekker, New York, 1999
- 3 - FRANCESKIN, P.J., GONZALES-JIMENEZ, F., LA ROSA, M.G., ABRAMS, O., KATAN, L. **Hyperfine Interactions** 1986; 28: 825-828.
- 4 – MIYAUCHI, Y., DE WIND, M. **Hydroprocessing** 1994; 123-140.
- 5 – NALWAYA, V., TANGTAYAKOM, V., CHAVADEJ, S., FOGLER, S. **Ind. Eng. Chem. Res.** 1999; 38: 964-972.
- 6 – FISH, R.H., KOMLENIC, J.J., WINES, B.K. **Anal. Chem.** 1984; 56: 2452-2460.

- 7 – LÓPEZ, L., MÓNACO, S.L. **Fuel** 2004; 83: 365-374.
- 8 – KAMINSKI, T.J., FOGLER, S.H., WOLF, N., WATTANA, P., MAIRAL, A. **Energy & Fuels** 2000; 14: 25-30.
- 9 – AUCÉLIO, R.Q., DOYLE, A., PIZZORNO, B.S., TRISTÃO, M.L., CAMPOS, R.C. **Microchem. J.** 2004; 78: 21-26.

- 10 – SANZ-SEGUNDO, C., HERNANDEZ-ARTIGA, M.P., HIDALGO-HIDALGO DE CISNEROS, J.L., BELLIDO-MILLA, D., NARANJO-RODRIGUEZ, I. **Microchim. Acta** 1999; 132: 89-95.
- 11 - SOUZA, R.M., SILVEIRA, C.L.P., AUCÉLIO, R.Q., **Analytical Sciences** 2004; 20: 1-
- 12 – SOUZA, R.M., MATHIAS, B.M., SCARMINIO, I.S., SILVEIRA, C.L.P., AUCÉLIO, R.Q. **Microchim. Acta** 2006; 153: 219-225.
- 13 – KARCHMER, J.H., GUNN, E.L., **Anal. Chem.** 1952; 24: 1733-1740.
- 14 – GRAMBLE, L.W., JONES, W.H. **Anal. Chem.** 1995; 27: 1456-1463.
- 15 – KINGSTON, H.M., JASSIE, L.B. **Introduction to Microwave sample preparation, theory and practice, American Chemical Society, Washington, DC, 1988.**
- 16 - EL AZOUZI, H., CERVERA, M.L., DE LA GUARDIA, M. **J. Anal. At. Spectrom.** 1998; 13: 533.
- 17 – AMOEDO, L., CAPELO, J.L., LAVILLA, I., BENDICHO, C. **J. Anal. At. Spectrom.** 1999; 14:1221.
- 18 – BERMEJO-BARRERA, P., MUÑIZ-NAVIERO, O., MOREDA-PIÑERO, A., BERMEJO-BARRERA, A. **Anal. Chim. Acta** 2001; 439: 211-227.
- 19 – TODOLÍ, J.L., MERMET, J.M. **Spectrochim. Acta**, 1999; 54B: 895-929
- 20 – DUYCK, C., MIEKELEY, N., SILVEIRA, C.L.P., SZATMARI, P. **Spectrochim. Acta** 2002; B 57: 1979-1990.
- 21 – CAPELO, J.L., MADURO, C., VILHENA, C. **Ultras. Sonochem** 2005; 12: 225.
- 22 – EL-GAYAR, M. Sh., **Petrol. Sci. and Tech.** 2003; 21: 719-726.
- 23 - SOUZA, R.M., MELIANDE, A.L.S., SILVEIRA, C.L.P., AUCÉLIO, R.Q. **Microchim. Acta.** 2006; 82:137-141.