

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Mariele Samuel do Nascimento

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS
PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS,
ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIOS EM PETRÓLEO**

Santa Maria, RS
2020

Mariele Samuel do Nascimento

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A
POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS
E HALOGÊNIO EM PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Ciências**.

Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Santa Maria, RS
2020

Mariele Samuel do Nascimento

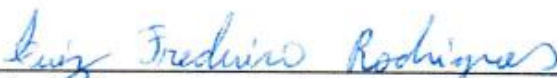
**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A
POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS
E HALOGÊNIO EM PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Ciências**.

Aprovado em 27 de Março de 2020:




Dr. Érico Marlon de Moraes Flores (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Dr. Luiz Frederico Rodrigues (PUC-RS)



Dra. Paola de Azevedo Mello (UFSM)


Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan (UFSM)
Dr. Fábio Andrei Duarte (UFSM)

Santa Maria, RS
2020

Declaração

A pesquisa descrita nesta tese foi totalmente elaborada por mim, e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta tese (ou partes dela) não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Mariele Samuel do Nascimento

Mariele Samuel do Nascimento

*Dedico esse trabalho a toda a minha família,
em especial, à minha mãe Teolina, meu Pai
Alceu, minha irmã Queldian e ao Gabriel pelo
carinho e apoio incondicional*

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)**, pela oportunidade de execução deste trabalho.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pela bolsa de estudos concedida.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação neste trabalho, pela amizade, pelas oportunidades, bem como pelo incentivo de crescimento profissional e pessoal e pelo exemplo de dedicação profissional.

Ao Prof. Dr. **Luiz Frederico Rodrigues** pela participação na banca de defesa, pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

À Prof. Dr^a. **Paola de Azevedo Mello** pela participação na banca de defesa, pelas valiosas sugestões e pelo acompanhamento durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Rodrigo Cordeiro Bolzan** pela participação na banca de defesa, pelas valiosas sugestões para aprimoramento do trabalho, pela amizade e convívio.

Ao Prof. Dr. **Fábio Andrei Duarte** pela participação na banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

À Prof. Dr^a. **Rochele Sogari Picoloto** pela coorientação e por todas as contribuições, as quais foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Msc. **Gabriel Toneto Druzian** pelo convívio, pelo auxílio prestado e pela contribuição direta durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Cristian Rafael Andriolli**, pela amizade e pela colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

À **Stéfani Silva Corrêa e a Daniele Bandeira da Silva** pela ajuda diária no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do **LAQIA/CEPETRO**, pelo convívio, amizade e colaboração.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir e Valéria**, pelo auxílio durante a execução deste trabalho.

A minha mãe **Teolina Colling**, ao meu pai **Alceu Samuel do Nascimento** e a minha irmã **Queldian Lourdes Samuel do Nascimento**, pelo amor incondicional, pelo incentivo, e por acreditarem em mim, sempre.

“Há homens que lutam um dia e são bons, há outros que lutam um ano e são melhores, há os que lutam muitos anos e são muito bons, mas há os que lutam toda a vida e estes são imprescindíveis.”

Bertold Brecht

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIOS EM PETRÓLEO

AUTORA: Mariele Samuel do Nascimento

ORIENTADOR: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Neste trabalho foram investigados quatro métodos de preparo de amostras para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo: *i*) digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas usando uma cavidade de digestão pressurizada (MAWD-PDC), *ii*) extração assistida por ultrassom (USAE), *iii*) extração assistida por micro-ondas (MAE) e *iv*) microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME). Os resultados obtidos por digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foram utilizados como valores de referência para os métodos de preparo de amostras desenvolvidos (para a determinação dos metais e halogênios, respectivamente). Adicionalmente, duas normas oficiais propostas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM D 5863 e D 6470, para metais e Cl, respectivamente) foram aplicadas. A determinação de metais foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), F foi determinado por cromatografia de íons (IC) e eletrodo íon seletivo (ISE), Cl foi determinado por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), IC e titulação potenciométrica, Br e I foram determinados por ICP-MS. Os métodos foram aplicados para cinco amostras de petróleo, as quais continham diferentes propriedades físico-químicas: °API (9,5 a 28,8), teor de água (0,2 a 79,9%) e teor de sedimentos (< 0,1 a 2,8%). Com relação à USAE, independente das condições experimentais utilizadas, foi observado que este método não foi adequado para a separação da água emulsionada no petróleo, inviabilizando a determinação dos elementos. O método MAWD-PDC apresentou bom desempenho para a decomposição de 1,2 g de petróleo pesado e médio usando 8 mL de HNO₃ concentrado e 20 min de aquecimento, a 270 °C. No entanto, como esperado, este método foi adequado apenas para a posterior determinação de metais. Adicionalmente, estudos relacionados ao efeito da concentração de carbono na determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES foram feitos a partir de digeridos contendo 4 g L⁻¹ de carbono oriundo de um digerido obtido após a MAWD-PDC. Após a investigação, não foram observadas interferências para nenhum dos elementos investigados. O método da MAE foi aplicado para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos, bem como para Cl, Br e I em petróleo médio e pesado utilizando 10 g de amostra, 15 mL de água como meio extrator e 20 min de aquecimento a 240 °C. Usando a MAE, concordâncias superiores à 90% foram obtidas em comparação com os valores de referência. O uso da RP-DLLME permitiu a extração de metais alcalinos, alcalino-terrosos (exceto o Ba), Cl e Br em petróleo médio utilizando apenas HNO₃ 0,5 mol L⁻¹. Os métodos da MAE e RP-DLLME permitiram o uso de elevada massa de amostra (10 g), fornecendo LOQs muito baixos, quando relacionados à MAWD-PDC, por exemplo. Em vista da aplicabilidade dos métodos de preparo de amostras, é importante enfatizar que a escolha por cada um deles dependeu diretamente de fatores intrínsecos a cada petróleo (°API, teor de sedimentos, teor de água, por exemplo), os elementos a serem determinadas, a frequência analítica e a instrumentação disponível em cada laboratório.

Palavras-chave: Petróleo, metais, halogênios, MAWD-PDC, MAE e RP-DLLME.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF SAMPLE PREPARATION METHODS FOR FURTHER DETERMINATION OF ALKALINE, ALKALINE-EARTH METALS AND HALOGENS IN CRUDE OIL

AUTHOR: Mariele Samuel do Nascimento

ADVISOR: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

In this work, four sample preparation methods were investigated for further alkaline, alkaline-earth metals and halogens determination in crude oil: *i*) microwave-assisted wet digestion using a pressurized digestion cavity (MAWD-PDC), *ii*), ultrasound-assisted extraction (USAE), *iii*) microwave-assisted extraction (MAE) and *iv*) reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME). The results obtained after microwave-assisted wet digestion (MAWD) and microwave-induced combustion (MIC) were used as reference values for developed methods (for metals and halogen determination, respectively). Additionally, two standard methods proposed by the *American Society for Testing and Materials* (ASTM D 5863 and D 6470, for metals and Cl, respectively) were applied. Metals determination was performed by using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), the F was determined by ion chromatography (IC) and potentiometry using ion selective electrode (ISE), the Cl was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), IC and by potentiometric titration, Br and I were determined by ICP-MS. The methods were applied to five crude oil samples, which contained different physical and chemical properties: API gravity (9.5 a 28.8), water content (0.2 a 79.9%) and sediment content (< 0.1 a 2.8%). Concerning USAE, independent of the experimental conditions used, it was observed that this method was not suitable for the separation of water emulsified in crude oil making unfeasible the determination of the elements. The MAWD-PDC method showed a good performance for the decomposition of 1.2 g of heavy and medium crude oils using 8 mL of concentrated HNO₃ and 20 min of heating at 270 °C. However, as expected, this method was only suitable for the subsequent determination of metals. In addition, a study related to the effect of carbon concentration (for ICP-OES) on the determination of alkaline and alkaline-earth metals was performed with digests containing 4 g L⁻¹ of carbon from a digest obtained after the MAWD-PDC. After the investigation, no interference was observed for any of the investigated elements. The MAE method was applied for the determination of alkaline and alkaline-earth metals, as well as for Cl, Br and I in medium and heavy crude oil using 10 g of sample, 15 mL of water as extraction medium and 20 min of heating at 240 °C. Using MAE, concordances greater than 90% were obtained compared to the reference values. The use of RP-DLLME allowed the extraction of alkaline, alkaline-earth metals (except Ba), Cl and Br in medium crude oil using only 0.5 mol L⁻¹ HNO₃. The MAE and RP-DLLME methods allowed the use of a high sample mass (10 g), providing LOQs very low, in comparison with the MAWD-PDC method, for example. In view of the applicability of the developed sample preparation methods, it is important to emphasize that the choice for each of them was dependent directly on intrinsic factors to each crude oil (API gravity sediment content and water content, for example), the elements to be determined, the analytical frequency and the instrumentation available in each laboratory.

Keywords: Crude oil, metals, halogens, MAWD-PDC, MAE and RP-DLLME.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – A) Forno de micro-ondas Multiwave 3000[®]. B) Rotor equipado com 8 frascos de quartzo utilizado para a digestão (MAWD e MIC) e extração (MAE) de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo. 57
- Figura 2 – A) Forno de micro-ondas Multiwave 7000[®]. B) Rotor equipado com cinco frascos de quartzo e C) Frascos de quartzo (18) utilizados para a digestão das amostras. 58
- Figura 3 – Procedimento usado no método da MIC na decomposição de petróleo: A) pesagem do petróleo, B) adição de NH₄NO₃ usado como iniciador de combustão no papel filtro inserido em um suporte de quartzo, (C) frasco de quartzo contendo 6 mL de NH₄OH 50 mmol L⁻¹ e suporte de quartzo contendo a amostra, (D) frascos fixados no rotor, (E) procedimento de pressurização dos frascos, (F) forno de micro-ondas utilizado, G) etapa de combustão do petróleo e H) solução final contendo os analitos absorvidos na solução. 66
- Figura 4 – Etapas envolvidas na decomposição de petróleo por MAWD-PDC: (A) introdução da solução contendo 150 mL de água e 5 mL de HNO₃ concentrado no copo reacional de PTFE, (B) inserção do rotor contendo os frascos com amostra no copo reacional, (C) inserção do copo reacional de PTFE na cavidade do forno de micro-ondas, (D) copo reacional alocado na cavidade do forno, (E) fechamento manual do grampo mecânico e (F) pressurização automática com Ar_(g) até 40 bar. 69
- Figura 5 – Procedimento para MAE: A) frascos de quartzo contendo três pérolas de vidro, petróleo e água (meio extrator), B) Separação das fases (petróleo e água) após o procedimento de extração e (C) coleta da fase aquosa com o auxílio de uma seringa. 72
- Figura 6 – Etapas envolvidas no método da RP-DLLME : A) pesagem do petróleo, B) aquecimento em banho-maria, C) injeção da mistura do solvente dispersor e extrator, D) agitação da amostra, E) centrifugação, F) separação das fases, G) coleta do solvente extrator, H) fase aquosa contendo os elementos e I) solução final. 73
- Figura 7 – Fluxograma dos procedimentos e parâmetros avaliados. 76
- Figura 8 – A) Vista superior do rotor contendo os frascos de quartzo utilizado para a na MAWD-PDC após a decomposição de massas maiores do que 0,5 g de petróleo com 6 mL de HNO₃ concentrado usando o programa de irradiação recomendado pelo fabricante e B) Vista do copo reacional após a projeção da amostra durante o programa de irradiação. 85
- Figura 9 – Perfil do programa de irradiação utilizado para a decomposição de petróleo utilizando o sistema Multiwave 7000[®]. Condições:

5 frascos de quartzo (volume interno de 80 mL cada), 0,5 g de petróleo, 6 mL de HNO ₃ concentrado, 270 °C, 30 min e 40 bar de pressão inicial.	86
Figura 10 – Perfil do programa de irradiação utilizado para a decomposição de petróleo utilizando o sistema Multiwave 7000 [®] . Condições: 5 frascos de quartzo (volume interno de 80 mL cada), 0,5 g de petróleo, 6 mL de HNO ₃ concentrado, 270 °C, 30 min e 70 bar de pressão inicial.	87
Figura 11 – Perfil do programa de irradiação utilizado para a decomposição de petróleo utilizando o sistema Multiwave 7000 [®] . Condições: 5 frascos de quartzo (volume interno de 80 mL cada), 0,5 g de petróleo, 6 mL de HNO ₃ concentrado, 270 °C, 20 min e 40 bar de pressurização inicial.....	89
Figura 12 – Concentração de carbono (barras) e acidez residual (linha) presente nos digeridos obtidos após a MAWD-PDC usando massas de petróleo na faixa de 0,5 a 1,2 g. Condições: 6 mL de HNO ₃ concentrado, 270 °C e 20 min na temperatura máxima. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.	90
Figura 13 – (A) Aspecto dos digeridos do petróleo “C” após MAWD-PDC usando 1,1 g de petróleo e (B) 1,2 g de petróleo. Condições: 6 mL de HNO ₃ concentrado, 270 °C e 20 min em 270 °C.....	91
Figura 14 – Concentração de carbono (barras) e acidez residual (linha) presente nos digeridos obtidos após a MAWD-PDC usando 6, 8 e 10 mL de HNO ₃ concentrado. Condições: 1,2 g de petróleo, 270 °C e 20 min em 270°C. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.....	92
Figura 15 – Aspecto dos digeridos de petróleo obtidos após MAWD-PDC usando (A) 6, (B) 8 e (C) 10 mL de HNO ₃ concentrado. Condições: 1,2 g de petróleo, 270 °C e 20 min na temperatura máxima.....	93
Figura 16 – Concentração de carbono (barras) e acidez residual (linha) presente nos digeridos obtidos após a MAWD-PDC usando 220, 250 e 270 °C Condições: 1,2 g de petróleo, 8 mL de HNO ₃ concentrado e 20 min em cada temperatura. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.	94
Figura 17 – Aspecto dos digeridos de petróleo obtidos após MAWD-PDC usando (A) 220, (B) 250 e (C) 270 °C. Condições: 1,2 g de petróleo, 8 mL de HNO ₃ concentrado e 20 min em cada temperatura.	95
Figura 18 – Concentração de carbono (barras) e acidez residual (linha) presente nos digeridos obtidos após a MAWD-PDC usando 5, 10, 15 e 20 min na temperatura máxima de decomposição. Condições: 1,2 g de petróleo, 8 mL de HNO ₃ concentrado e 270 °C. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.	96

Figura 19 – Vista do rotor contendo os frascos de quartzo (volume interno de 18 mL) utilizado na MAWD-PDC após a decomposição de 0,5 g do petróleo com 6 mL de HNO ₃ concentrado.	98
Figura 20 – Aspecto do petróleo após a aplicação dos diferentes sistemas de US.	102
Figura 21 – (A) Aspecto dos extratos do petróleo C obtidos por MAE após a coleta e (B) aspecto do extrato após a filtração.	104
Figura 22 – Concentração de carbono nos extratos obtidos após MAE usando 1 a 10 g de petróleo. Condições: 20 mL de água e 30 min de permanência em 280 °C (media ± SD, n=3).....	105
Figura 23 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl, Br e I após a MAE utilizando massas de petróleo de 1 a 10 g. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).....	106
Figura 24 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl, Br e I após a MAE utilizando diferentes volumes de água. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).....	108
Figura 25 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl, Br e I após a MAE utilizando diferentes tempos de extração. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).....	111
Figura 26 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl, Br e I após a MAE utilizando diferentes temperaturas de extração. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos, alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).....	114
Figura 27 – Aspecto da separação das fases obtidas por RP-DLLME. Condições: 20 min em 75°C, 1,0 mL da mistura de solventes extrator/dispersor, 1 min de agitação e 30 min de centrifugação.	116
Figura 28 – Aspecto dos extratos de petróleo obtidos após a etapa de filtração. Condições: 20 min em 75°C, 1 mL da mistura de solventes	

	extrator/dispersor, seguido de 1 min de agitação e 20 min de centrifugação.	117
Figura 29	– Concentração de carbono em solução nos extratos obtidos após RP-DLLME usando de 2 a 10 g de petróleo. Condições: 20 min em 75°C, 1,0 mL da mistura de solventes extrator/dispersor e 20 min de centrifugação (media ± SD, n=3).	118
Figura 30	– Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes massas de petróleo. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), ISE (F) titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br).....	119
Figura 31	– Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes volumes de solventes. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).....	122
Figura 32	– Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes proporções de isopropanol:HNO ₃ A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).	124
Figura 33	– Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes concentrações de HNO ₃ . A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).....	126
Figura 34	– Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes temperaturas. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).	128

Figura 35 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes tempos de centrifugação. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I). 130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar do petróleo. Adaptada de Speight. ¹	36
Tabela 2 – Métodos de preparo de amostras comumente empregados para a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e Cl em petróleo.	42
Tabela 3 – Condições operacionais para a determinação de metais e C por ICP-OES e halogênios por ICP-MS.....	60
Tabela 4 – Características dos petróleos utilizados no presente trabalho.	64
Tabela 5 – Programa de irradiação utilizado para a decomposição de petróleo por MAWD.....	65
Tabela 6 – Resultados obtidos para os metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES após a MAWD (média ± desvio padrão, n=3).	79
Tabela 7 – Resultados obtidos para F e Cl (IC), Br e I (ICP-MS) após a decomposição dos petróleos por MIC (média ± desvio padrão, n=3).	80
Tabela 8 – Resultados obtidos para a decomposição do CRM NIST 1634c por MAWD-PDC e determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES (média ± desvio padrão, n=3).....	99
Tabela 9 – Parâmetros experimentais investigados para a extração de Ba de petróleo por RP-DLLME e posterior determinação por ICP-OES.....	132
Tabela 10 – Resultados obtidos para metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios após a aplicação dos métodos de preparo de amostras desenvolvidos para os petróleos A e B. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média ± desvio padrão, n=3).....	134
Tabela 11 – Resultados obtidos para metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios após a aplicação dos métodos de preparo de amostras desenvolvidos para os petróleos C e D. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média ± desvio padrão, n=3).....	135
Tabela 12 – Resultados obtidos para metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios após a aplicação dos métodos de preparo de amostras desenvolvidos para o petróleo E. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média ± desvio padrão, n=3).....	136
Tabela 13 – Limites de quantificação obtidos por ICP-MS, ICP-OES, ISE, IC e titulação potenciométrica após a MAWD-PDC, MAE e RP-DLLME.	139
Tabela 14 – Comparação dos métodos de preparo de amostras investigados para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo.	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	Do inglês, <i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	Do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i>
CRM	Material de referência certificado, do inglês, <i>certified reference material</i>
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, <i>flame atomic absorption spectrometry</i>
F AES	Espectrometria de emissão atômica com chama, do inglês, <i>flame atomic emission spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
GF-HR-CS-MAS	Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua, do inglês, <i>high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry</i>
IC	Cromatografia de íons, do inglês, <i>ion chromatography</i>
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
LOD	Limite de detecção, do inglês, <i>limit of detection</i>
LOQ	Limite de quantificação, do inglês, <i>limit of quantification</i>
MAE	Extração assistida por radiação micro-ondas, do inglês, <i>microwave-assisted extraction</i>
MAWD	Digestão assistida por radiação micro-ondas, do inglês, <i>microwave-assisted wet digestion</i>
MAWD-PDC	Digestão assistida por radiação micro-ondas usando uma cavidade de digestão pressurizada, do inglês, <i>microwave-assisted wet digestion using a pressurized digestion cavity</i>
MIC	Combustão iniciada por micro-ondas, do inglês, <i>microwave-induced combustion</i>
m/z	Razão massa/carga
NAA	Análise por ativação neutrônica, do inglês, <i>neutron activation analysis</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
RP-DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa, do inglês, <i>reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction</i>
rpm	Rotações por minuto
RSD	Desvio padrão relativo, do inglês, <i>relative standard deviation</i>
US	Ultrassom
USAE	Extração assistida por ultrassom, do inglês, <i>ultrasound-assisted extraction</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	31
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
2.1	PETRÓLEO	36
2.2	PETRÓLEOS PROVENIENTES DO PRÉ-SAL	38
2.3	METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIO EM PETRÓLEO	38
2.4	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIO EM PETRÓLEO.....	40
2.4.1	Metodologias oficiais para a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e Cl em petróleo.....	44
2.4.2	Decomposição por via úmida.....	45
2.4.2.1	<i>Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em cavidade de digestão pressurizada</i>	<i>46</i>
2.4.3	Métodos de combustão.....	47
2.4.4	Métodos de extração.....	48
2.4.4.1	<i>Extração líquido-líquido dispersiva em fase reversa</i>	<i>49</i>
2.5	TÉCNICAS INSTRUMENTAIS USADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIO.....	50
2.5.1	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	50
2.5.2	Cromatografia de íons	52
2.5.3	Titrimetria e potenciometria	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1	INSTRUMENTAÇÃO	56
3.2	REAGENTES	61
3.3	AMOSTRAS	63
3.4	PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA A OBTENÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA PARA METAIS ALCALINOS, ALCALINO- TERROSOS E HALOGÊNIO EM PETRÓLEO.....	64

3.4.1	Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos após decomposição por via úmida assistida por micro-ondas em sistema Multiwave 3000®	64
3.4.2	Determinação de halogênios após combustão iniciada por micro-ondas	65
3.4.3	Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleos pela norma ASTM D 5863	67
3.4.4	Determinação do teor de Cl em petróleos pela norma ASTM D 6470	67
3.5	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS E METAIS EM AMOSTRAS DE PETRÓLEO	68
3.5.1	Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em cavidade de digestão pressurizada.....	68
3.5.2	Extração assistida por ultrassom.....	70
3.5.3	Extração assistida por micro-ondas	71
3.5.4	Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa	73
3.6	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO E DA ACIDEZ RESIDUAL.....	74
3.7	AVALIAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS DE CARBONO NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS POR ICP-OES	74
3.8	RESUMOS DOS PROCEDIMENTOS.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1	AMOSTRAS.....	78
4.1.1	Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos após decomposição por via úmida assistida por micro-ondas em sistema Multiwave 3000®	78
4.1.2	Determinação de halogênios após MIC	79
4.1.3	Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleos utilizando a norma ASTM D 5863.....	81
4.1.4	Determinação de Cl em petróleos utilizando a norma ASTM D 6470	82

4.2	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS AVALIADOS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIOS EM PETRÓLEO.....	82
4.2.1	Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas usando uma cavidade de digestão pressurizada	83
4.2.1.1	<i>Investigação do programa de irradiação recomendado pelo fabricante do equipamento Multiwave 7000®</i>	85
4.2.1.2	<i>Avaliação do programa de irradiação</i>	88
4.2.1.3	<i>Avaliação da massa de amostra.....</i>	89
4.2.1.4	<i>Avaliação do volume de solução digestora.....</i>	91
4.2.1.5	<i>Avaliação da temperatura máxima de digestão.....</i>	93
4.2.1.6	<i>Avaliação do tempo</i>	96
4.2.1.7	<i>Avaliação da massa de amostra usando frascos de quartzo de 18 mL de volume interno</i>	97
4.2.1.8	<i>Avaliação da exatidão do método.....</i>	99
4.2.1.9	<i>Determinação de metais e Cl após a MAWD-PDC.....</i>	100
4.2.1.10	<i>Avaliação do efeito do teor de carbono na determinação de elementos alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES após MAWD-PDC.....</i>	100
4.2.2	Extração assistida por ultrassom	101
4.2.3	Extração assistida por micro-ondas.....	103
4.2.3.1	<i>Avaliação da massa de amostra.....</i>	103
4.2.3.2	<i>Avaliação do volume do meio extrator.....</i>	107
4.2.3.3	<i>Avaliação do tempo</i>	110
4.2.3.4	<i>Avaliação da temperatura</i>	112
4.2.4	Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa	115
4.2.4.1	<i>Avaliação da massa de amostra.....</i>	116
4.2.4.2	<i>Avaliação do volume total de solventes extrator e dispersor</i>	121
4.2.4.3	<i>Avaliação da proporção de solvente dispersor</i>	123
4.2.4.4	<i>Avaliação da concentração de solvente extrator</i>	125
4.2.4.5	<i>Avaliação da temperatura do banho</i>	127
4.2.4.6	<i>Tempo de centrifugação</i>	129
4.2.4.7	<i>Experimentos adicionais para a extração de Ba por RP-DLLME</i>	131

4.3	DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIOS EM PETRÓLEO APÓS DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS	133
4.4	LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO	139
4.5	COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS.....	140
5	CONCLUSÃO	143
	REFERÊNCIAS	145

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, além de compostos contendo O, N, S, metais e outros elementos. Os metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios (principalmente o Cl) ocorrem no petróleo na forma de sais dissolvidos na água emulsionada e, em menor proporção, associados a compostos organometálicos na fase oleosa.¹ Mesmo em baixas concentrações, estes elementos podem causar sérios problemas nas refinarias, como incrustações, obstruções e corrosão de tubulações, sendo necessária a contínua manutenção dos equipamentos.¹⁻³ Por isso, o conhecimento de suas concentrações é fundamental. Devido à complexidade da matriz e às concentrações variáveis desses elementos, torna-se desafiadora a determinação de elementos como Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, F, Cl, Br e I em petróleo. Dentre estes, Na e Cl são os elementos que, geralmente, se encontram em maior concentração neste tipo de amostra.

As técnicas de detecção usualmente utilizadas para a determinação de metais e Cl em petróleo são a análise por ativação neutrônica (NAA),^{4,5} a fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF),⁶ a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS),⁷⁻⁹ a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua (GF-HR-CS-MAS),¹⁰ a espectrometria de absorção e emissão atômica com chama (F AAS e F AES, respectivamente),¹¹ a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES),¹²⁻¹⁴ a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS),^{15,16} a cromatografia de íons (IC)^{12,17} e a titrimetria.¹⁸

Normalmente, os métodos de preparo de amostras têm por objetivo converter a amostra em uma solução aquosa adequada às técnicas de determinação. Nesta etapa, alguns aspectos precisam ser considerados como, por exemplo, a simplicidade, o uso de volume reduzido de reagentes e de soluções diluídas e a possibilidade de utilização de métodos que proporcionem maior frequência analítica. Além disso, a possibilidade do uso de elevada massa de amostra torna o método atrativo quando se requer a determinação de elementos em baixa concentração.^{19,20} No caso do petróleo, embora este seja constituído majoritariamente (mais de 90%) por carbono e hidrogênio e essa proporção varie pouco, outras características como,

por exemplo, a densidade e a viscosidade podem variar muito de petróleo para petróleo, tornando-o uma amostra bastante complexa.^{2,3}

Dentre os métodos de preparo de amostras mais utilizados para petróleo e posterior determinação de metais e halogênios, podem ser destacados a diluição da amostra em solventes orgânicos (metais e halogênios),¹¹ a extração (metais e halogênios),^{17,21} a piroidrólise (halogênios),²² os métodos de digestão por via úmida (metais)^{23,24} e os métodos de combustão (metais e halogênios).²⁵ Geralmente, estas metodologias analíticas são desenvolvidas de acordo com as características da matriz e dos analitos a serem determinados.^{20,26}

A utilização de ácidos concentrados ou sistemas de combustão em sistema aberto podem não ser adequados, sobretudo, pelo risco de perdas de alguns analitos devido à formação de compostos voláteis, como por exemplo, no caso dos halogênios.^{27,28} Por outro lado, os métodos de preparo de amostras baseados na combustão em sistema fechado podem ser utilizados tanto para a determinação de metais, quanto para a determinação de halogênios.^{19,29} Cabe salientar que, na maioria das vezes, os métodos de preparo de amostras desenvolvidos para a posterior determinação de halogênios são feitos utilizando diferentes condições experimentais devido às peculiaridades dessa classe de elementos. Desta forma, por exemplo, a absorção de metais após a combustão, geralmente, é feita em soluções ácidas, enquanto a absorção dos halogênios é feita em soluções alcalinas ou em água.¹⁹

Tendo em vista a complexidade do petróleo e a necessidade de métodos de preparo de amostras adequados, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver métodos analíticos para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo. Dessa forma, os seguintes métodos de preparo de amostras foram avaliados:

- i)* digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas usando cavidade de digestão pressurizada (MAWD-PDC),
- ii)* extração assistida por ultrassom (USAE),
- iii)* extração assistida por micro-ondas (MAE) e
- vi)* microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME).

Posteriormente, a determinação de metais foi feita por ICP-OES, Cl foi determinado por titulação potenciométrica, Br e I foram determinados por ICP-MS e F por ISE. Adicionalmente, foi avaliado o efeito da concentração de carbono na

determinação de metais pela técnica de ICP-OES após a MAWD-PDC. A exatidão dos métodos propostos foi avaliada através da comparação entre os resultados obtidos após a aplicação dos métodos da MAWD e combustão iniciada por micro-ondas (MIC), e também, quando possível, com o emprego de material de referência certificado (CRM) de óleo residual (NIST 1634c).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma breve revisão da literatura na qual serão abordados os aspectos gerais sobre a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios, bem como a importância da determinação desses elementos em petróleo. Posteriormente, serão descritos os principais métodos de preparo de amostras utilizados e, ao final, serão apresentadas as principais técnicas analíticas utilizadas para a determinação de metais e halogênios.

2.1 PETRÓLEO

O petróleo pode ser definido como uma mistura de origem natural, formada basicamente por hidrocarbonetos, compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e outros compostos.³⁰ Dentre as teorias de formação do petróleo, a mais aceita cientificamente estabelece que o petróleo seja oriundo de decomposição da matéria orgânica vegetal e animal sob a ação do calor e da pressão ao longo de milhares de anos, sendo depositado em uma rocha reservatório.^{1,2} A variação da composição elementar do petróleo é pouco significativa, e uma apresentação detalhada é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo. Adaptada de Speight.¹

Elemento	Teor, % (m/m)
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,5
Metais	< 0,3

O petróleo é constituído, basicamente, por carbono e hidrogênio, cuja proporção varia pouco para diferentes tipos de petróleo. Os tipos mais comuns de hidrocarbonetos presentes no petróleo são os parafínicos, naftênicos e aromáticos. Embora estes possam ocorrer em toda a faixa de pontos de ebulição das frações do petróleo, os teores de hidrocarbonetos parafínicos diminuem das frações mais leves para as mais pesadas, enquanto os teores de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos tendem a aumentar.¹⁻³

Juntamente com os hidrocarbonetos, o petróleo é constituído por asfaltenos, resinas, compostos contendo O, S e N, compostos organometálicos e outros elementos. As frações de asfaltenos e resinas são importantes na indústria do petróleo para a produção de piche e asfalto e, mesmo possuindo heteroátomos em sua estrutura, não são consideradas contaminantes.^{1,3} No entanto, alguns compostos contendo O, S, N, e metais, contidos no petróleo, podem comprometer a qualidade dos produtos obtidos após a etapa de refino, levando à alteração da cor

ou perda de estabilidade durante o armazenamento. Ainda, o petróleo pode conter outras impurezas, como sedimentos, sais e água (geralmente, na forma de emulsão). Embora essas impurezas não sejam intrínsecas ao petróleo, elas podem ocorrer durante o processo de extração.¹⁻³

O petróleo pode ser classificado de acordo com suas propriedades físico-químicas, como densidade, faixa de ebulição, viscosidade, ponto de fluidez, entre outras. A partir da avaliação dessas características, é possível estimar o potencial produtivo, o transporte, o processo de refino mais adequado, bem como o valor de mercado do óleo bruto.³

A característica mais importante na classificação do petróleo está relacionada à sua densidade. A densidade é definida pela relação entre a massa específica do óleo a uma determinada temperatura e a massa específica de um padrão a uma temperatura de referência (por exemplo, a água a 4 ou 15,6 °C). O °API é a medida de densidade do petróleo mais usada na indústria e é definido pela Equação 1.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad \text{Equação 1}$$

De acordo com o °API, o petróleo pode ser classificado como extra leve, leve, médio, pesado, extrapesado e asfáltico.^{1,2} Quando o °API é expresso por um valor mais baixo, o petróleo é considerado mais pesado (maior densidade) e, quando o valor obtido for mais alto, o petróleo é considerado mais leve (menor densidade). Nesta classificação, pode se considerar como petróleo pesado, o óleo que possui °API inferior a 20, geralmente na faixa de 10 a 15.

Algumas características físicas e químicas do petróleo podem variar significativamente de acordo com a região de ocorrência e com as condições de temperatura e pressão às quais o petróleo foi submetido em sua formação. É importante enfatizar que, muitas vezes, a composição do petróleo pode apresentar variações mesmo quando este é extraído, sob as mesmas condições, de um mesmo campo produtor.^{1,3}

2.2 PETRÓLEOS PROVENIENTES DO PRÉ-SAL

A camada do pré-sal é constituída por uma sequência de rochas sedimentares, formada há mais de 100 milhões de anos, no espaço geográfico criado com a separação dos continentes Americano e Africano. Nas depressões formadas durante a separação desses continentes, formaram-se grandes lagos, os quais serviram de depósito para rochas geradoras de petróleo e grandes volumes de matéria orgânica proveniente dos rios continentais. À medida que este espaço começou a ser coberto pelas águas do oceano Atlântico (que estava em formação), formou-se uma camada de sal que hoje possui, aproximadamente, 2000 metros de espessura. Essa camada depositou-se sobre a matéria orgânica, e em condições de calor e pressão apropriadas, foram formados grandes reservatórios de petróleo.³¹

Durante muitos anos, a maior parte do petróleo extraído no Brasil (pós sal) possuía características de petróleo pesado e extrapesado. No entanto, os petróleos provenientes do pré-sal passaram a apresentar características de óleo leve e de boa qualidade. No entanto, devido à extensa camada salina existente sobre esses reservatórios, cabe ressaltar as altas concentrações de metais alcalinos, alcalino-terrosos e Cl presentes nesses petróleos, na forma de sais dissolvidos na água emulsionada.³¹ Levando em consideração os problemas que esses elementos podem causar nas refinarias, há a necessidade de um rigoroso controle de qualidade para estes petróleos na indústria petrolífera.

No entanto, a maior parte dos métodos de preparo de amostra utilizados para a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos e de Cl até então desenvolvidos eram para atender as características dos petróleos do pós sal. Dessa forma os métodos desenvolvidos precisam de alterações ou adaptações para suprir essa demanda.

2.3 METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIO EM PETRÓLEO

Os metais podem ser encontrados no petróleo na forma de compostos organometálicos (como as porfirinas), ou como sais inorgânicos, como no caso dos metais alcalinos e alcalino-terrosos. Alguns elementos, como Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, Ni e V podem ocorrer em concentrações mais elevadas, em especial os dois

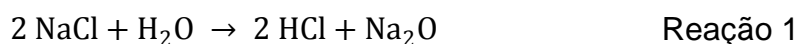
últimos.^{1,14,25,27,32} De forma geral, esses constituintes tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo. A presença de metais pode reduzir a atividade e seletividade de catalisadores utilizados no processo de craqueamento do petróleo, intensificando a reposição do catalisador e, conseqüentemente, aumentando os custos da produção.^{1,3} Ainda, a formação de óxidos de V pode afetar o revestimento dos fornos utilizados no refino, uma vez que estes reduzem o ponto de fusão dos materiais refratários usados como revestimento, causando a sua deterioração.¹ Dessa forma, a determinação da concentração desses contaminantes é de grande interesse havendo muitos trabalhos com essa finalidade na literatura.^{13,25,33-36}

Com relação aos metais alcalinos e alcalino-terrosos, alguns deles, como o Ca e o Mg, podem estar presentes no petróleo na forma de compostos organometálicos. No entanto, esses elementos ocorrem majoritariamente associados aos sais dissolvidos ou dispersos na água emulsionada. Os principais sais presentes no petróleo são os carbonatos, sulfatos e cloretos de Na, K, Ca e Mg, além dos sais de Sr e Ba, os quais são geralmente encontrados em proporções menores. A concentração de sal no petróleo pode variar consideravelmente, principalmente levando em consideração a localização do campo petrolífero. Os petróleos provenientes do pré-sal geralmente possuem alta concentração de sal devido à camada salina depositada sobre os reservatórios. No entanto, é importante enfatizar que, mesmo em baixas concentrações, a presença de sal não pode ser desconsiderada.^{1-3,27}

De forma geral, os sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos podem causar diversos problemas nas refinarias. Um dos problemas relacionados à presença de alguns sais, como os sulfatos de Ba e Sr e carbonatos de Ca e Mg, é a formação de incrustações que acabam causando entupimentos e danos aos equipamentos durante o processo de refino. Além disso, podem ocorrer deposições de sais de Ca, K, Na e Mg nas tubulações usadas, as quais são mantidas aquecidas durante o escoamento do petróleo. Esses depósitos podem reduzir a eficiência do aquecimento, fazendo com que haja um aumento no consumo de energia para compensar essa perda, aumentando os custos da produção. Além disso, esses entupimentos podem favorecer a formação de pontos quentes, os quais podem causar ruptura de tubos ou, até mesmo, explosões.^{1,2,37}

A corrosão, por sua vez, sempre foi um dos maiores problemas das refinarias. A presença de água no petróleo, submetido ao aquecimento, gera vapor de água,

levando à decomposição térmica dos cloretos metálicos depositados nas tubulações, formando ácido clorídrico (HCl). As reações de hidrólise desses sais estão exemplificadas nas reações 1 e 2. Para minimizar a corrosão pela formação de HCl, o sal é removido no processo de dessalga. No entanto, pequenas concentrações ainda podem permanecer no óleo e se acumular em unidades de destilação, aquecedores e trocadores de calor fazendo-se necessária a manutenção e limpeza frequente dos sistemas.^{1,2}



Com relação à presença de F, Br e I, ainda não se tem conhecimento da forma como estes elementos se encontram no petróleo. Dessa forma, é possível que se encontrem na forma de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos ou associados a compostos orgânicos (como ocorre com alguns metais). Estes elementos também são suscetíveis à formação de seus respectivos ácidos (HF, HBr e HI) mediante reações de hidrólise, podendo causar diversos danos aos equipamentos. Geralmente, os estudos de maior interesse são relacionados à determinação de Cl em petróleo^{10,12,16,17,22} e não foram encontrados trabalhos para os demais halogênios.

Devido aos problemas relatados anteriormente, é necessária a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos, bem como de halogênios em petróleo. Nesse sentido, a indústria petrolífera busca o desenvolvimento de métodos analíticos robustos, rápidas, confiáveis, de menor custo e baixo consumo de reagentes para a determinação desses elementos em petróleo, em baixas concentrações.

2.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIOS EM PETRÓLEO

O objetivo dos métodos de preparo de amostras é a conversão da amostra em uma solução compatível com a técnica de determinação. Esta etapa pode ser considerada a mais crítica da sequência analítica, pois é onde costumam ocorrer

muitos erros sistemáticos. Para a escolha do método de preparo de amostra, deve-se levar em consideração a composição da amostra, os analitos e a técnica analítica de determinação a ser utilizada. Além disso, deve-se optar por métodos analíticos simples, rápidos, de elevada frequência analítica, de menor custo e, preferencialmente, com o uso de pequenos volumes de reagentes, sempre que possível.^{20,38}

Os métodos de preparo de amostra que visam à determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios requerem maior atenção devido à facilidade de contaminação (principalmente relacionada a Ca, Cl e Na) e a possibilidade de perdas dos analitos pela formação de compostos voláteis (halogênios).^{26,28,39} Para evitar estes problemas, há a necessidade do uso de reagentes e solventes de alta pureza, de utensílios devidamente descontaminados, de capelas de fluxo laminar e de sistemas fechados para o preparo das amostras.^{19,20,26}

Devido à complexidade da matriz, existe uma dificuldade no desenvolvimento de um método único que abranja todos os tipos de petróleo, uma vez que as características físico-químicas de cada amostra (densidade e viscosidade, por exemplo), podem variar em uma ampla faixa. Além disso, dependendo das características geológicas de cada campo petrolífero, a concentração dos elementos a serem determinados pode variar de ng g^{-1} a %.¹ Dessa forma, há interesse no desenvolvimento de métodos de preparo de amostras que possibilitem o uso de elevada massa de amostra, por consequência, diminuindo os limites de quantificação (LOQs) e permitindo a determinação dos analitos em uma faixa mais abrangente de concentração.

De maneira geral, é importante enfatizar que, devido à importância econômica do petróleo, muitos métodos de preparo de amostras já foram desenvolvidos para a posterior determinação de metais e Cl.^{6,10,12,22,23,40,41} Na Tabela 2 estão descritos alguns dos mais recentes métodos de preparo de amostra desenvolvidos para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e Cl em petróleo.

Tabela 2 – Métodos de preparo de amostras comumente empregados para a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e Cl em petróleo. Continua

Método	Elementos	Procedimento	Determinação	Referência
EIEB	Ba, Ca, Mg e Na	Petróleos com °API na faixa de 17,4 a 30,2. Extração usando 0,2 g de petróleo em contato com 1 mL de xileno. Após 30 s de agitação foi feita a adição de 2 mL de Triton X-100 5% (em solução de HNO ₃ 10%). A mistura foi agitada durante 1 min e colocada em um banho de ultrassom por mais 25 min. Após, a mistura foi diluída até 10 mL com água e agitada durante 2 min. A quebra de emulsão foi feita em banho-maria, a 80 °C, durante 10 min e posterior centrifugação por 5 min, a 4000 rpm. As fases aquosa e orgânica foram separadas para posterior análise.	ICP-OES	21
Extração	Cl (Baseado na concentração de Na, Ca, Mg, Sr e Fe)	Petróleos com °API na faixa de 17,4 a 30,2. Adaptação da ASTM 6470-99. Extração usando 40 g de petróleo com a adição de 70 mL de xileno e uma mistura de 25 mL de isopropanol e 15 mL de acetona. A mistura foi mantida em aquecimento constante até a ebulição e, após 5 min, foram adicionados 125 mL de água. A mistura foi levada novamente até a ebulição por 15 min. Após o resfriamento, a solução aquosa foi filtrada para análise.	ICP-OES	42
Diluição	Ni, V, Fe e Ca	Petróleos com °API na faixa de 9,5 a 51,3. Diluição do petróleo em xileno (1:10).	ICP-OES e ICP-MS	15
Extração	Ca, Mg, Sr e Ba	Petróleos com °API na faixa de 13 a 30. Extração usando 1 g de petróleo em contato com 1 mL de tolueno. A mistura foi colocada em um banho de ultrassom por 5 min em temperatura ambiente. Após, foram adicionados 0,1 g de Triton X-100 e 0,5 mL de KCl 2%. A mistura foi aferida a 10 mL usando HNO ₃ 0,2% e agitada, manualmente por 2 min. Para a determinação de Ba, o mesmo procedimento foi feito sem o uso de KCl.	F AAS e Ba por GF AAS	7
MIC MAWD	Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V e Zn	Petróleos com °API na faixa de 10 a 35. MAWD: 0,25 g de petróleo foram digeridos com 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ e 2 mL de H ₂ O ₂ 30% MIC: 0,1 a 0,5 g de petróleo foram envolvidos em filme de polietileno. Como solução absorvedora foi usado HNO ₃ 2 mol L ⁻¹ .	ICP-MS e ICP-OES	25

Tabela 2 – Métodos de preparo de amostras comumente empregados para a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e Cl em petróleo.

Método	Elemento	Procedimento	Determinação	Referência
MAWD-SRC	Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V e Zn	°API não informado. Digestão de 0,4 g de amostra usando uma mistura de 5 mL de HNO ₃ 16 mol L ⁻¹ , 1 mL de HCl 12 mol L ⁻¹ e 1 mL de H ₂ O ₂ 30%. Após a digestão, 3 digeridos foram transferidos para um único frasco (totalizando 1,2 g de amostra) e aquecidos em uma chapa de aquecimento a 180 °C. Após a secura, HNO ₃ 2% foi adicionado ao frasco para dissolução do sólido formado.	ICP-OES	24
NANO	Ca, Mg, Sr e Na	Petróleos com °API na faixa de 17,4 a 28. A nanoemulsão foi preparada pela mistura de 0,2 g de petróleo com 1 mL HNO ₃ e em seguida foi colocada em um banho de ultrassom (40 kHz) por 5 min. Por fim, foram adicionados 0,6 mL de xileno e 0,8 mL de Triton X-100 e a mistura foi agitada por 5 min. Após, a mistura foi aferida a 20 mL, agitada por mais 2 min e novamente colocada em um banho de ultrassom (40 kHz) por 10 min.	ICP-OES	43
MAE	Cl	Petróleos com °API na faixa de 11,1 a 14,2. Extração usando 10 g de petróleo juntamente com 20 mL de água. Após a aplicação do programa de aquecimento, a fase aquosa foi separada e diluída até 50 mL com água.	IC, ICP-OES e Titulação potenciométrica	36
EIEB	Cl	°API não informado. Extração usando 0,5 g de petróleo em contato com 0,5 g de óleo mineral e 5 mL de Triton X-114 2,5% durante 90 min. A quebra de emulsão foi feita por centrifugação da mistura por 5 min a 4000 rpm. Após, 2 mL da fase aquosa foram diluídas a 10 mL com água e filtradas.	IC	17
MIC	Cl e S	Petróleos com °API na faixa de 7,3 a 11,1. 0,5 g de petróleo foi envolvido em filme de polietileno e, após a combustão os analitos foram absorvidos em (NH ₄) ₂ CO ₃ 25 mmol L ⁻¹ (usado como solução absorvedora).	ICP-OES e IC	12

EIEB: Extração induzida por quebra de emulsão; **MAWD:** Digestão por via úmida assistida por micro-ondas; **MIC:** Combustão iniciada por micro-ondas; **MAE:** Extração assistida por micro-ondas; **ICP-OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado; **ICP-MS:** Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado; **F AAS:** Espectrometria de absorção atômica com chama **GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite; **IC:** Cromatografia de íons, **MAWD-SRC:** Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação; **NANO:** nanoemulsão.

2.4.1 Metodologias oficiais para a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e Cl em petróleo

Existem algumas metodologias oficiais propostas pela ASTM empregadas para a determinação de metais e Cl em petróleo e seus derivados. A norma ASTM D 5863 é recomendada para a determinação de Fe, Na, Ni e V em petróleo por F AAS.¹¹ Essa norma é subdividida em dois métodos de preparo de amostra: Método A e Método B. No Método A, de 1 a 20 g de petróleo são previamente misturados com H₂SO₄ (0,5 mL para cada grama de amostra) e a mistura é levada a secar em uma chapa de aquecimento. O sólido remanescente é, então, colocado em uma mufla e aquecido até 525 °C. Após, o resíduo inorgânico obtido é solubilizado em HNO₃ 5% (v/v) para a posterior determinação de Fe, Ni e V por F AAS. O Método B, por sua vez, é recomendado para a determinação de Fe, Na, Ni e V. A metodologia consiste na diluição da amostra em um solvente orgânico, como o xileno (5 ou 20% m/m, dependendo da concentração dos analitos). Contudo, essas metodologias apresentam algumas desvantagens durante o preparo da amostra, como possível contaminação, o uso de grandes volumes de solventes orgânicos tóxicos, bem como LOQs relativamente altos quando comparados às técnicas baseadas em plasma, por exemplo.

Com relação à presença de Cl no petróleo, as principais metodologias oficiais empregadas para a sua determinação são propostas pelas normas ASTM D 6470¹⁸ e a ASTM D 3230.⁴⁴ A norma ASTM D 6470 é a mais utilizada e consiste na extração do sal contido no petróleo com uma mistura de solventes orgânicos e água. Assim, 40 g de petróleo são solubilizados em 40 mL de xileno e, posteriormente, a mistura é aquecida em um balão de aquecimento. Na etapa seguinte, 25 mL de etanol (ou isopropanol) e 15 mL de acetona são adicionados na amostra e a mistura é aquecida até a ebulição. Após o resfriamento, é feita a adição de água e a mistura é aquecida por mais 15 min. Após a separação das fases, a fase aquosa é coletada através de um dreno no balão de aquecimento e 50 mL do extrato são acidificados com 5 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹. Posteriormente, a determinação de Cl é feita por titulação potenciométrica e o limite de detecção (LOD) da técnica é de 2 mg kg⁻¹. Entretanto, essa metodologia também apresenta as desvantagens de existir risco de

contaminação durante o procedimento, o uso de quantidade relativamente alta de solventes orgânicos tóxicos e uma baixa frequência analítica.

A norma ASTM D 3230 propõe que a condutividade do óleo esteja associada à presença de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos (principalmente Na, Mg e Ca) na forma de cloretos. Dessa forma, o procedimento experimental consiste na mistura de 10 mL de petróleo com 15 mL de xileno e, posteriormente é feita a determinação da condutividade. Além do uso de solvente orgânico tóxico, outra desvantagem relacionada a esta metodologia é que a condutividade pode não ser específica desses metais, podendo levar a erros de medida.

Outra desvantagem das normas oficiais propostas pela ASTM é que elas não abrangem todos os metais alcalinos e alcalino-terrosos (K, Mg, Ca, Sr e Ba), nem todos os halogênios (F, Br e I). Além disso, como previamente mencionado, essas normas apresentam uma série de desvantagens em relação aos seus procedimentos. Dessa forma, o desenvolvimento de novos métodos de preparo de amostras mais abrangentes, mais simples, com menor possibilidade de contaminação e maior frequência analítica torna-se importante.

2.4.2 Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida utilizando ácidos minerais é comumente empregada para a posterior determinação de metais em uma ampla variedade de amostras.^{20,27,45} Nesse método, a matriz é oxidada e os analitos permanecem em solução, na forma de íons inorgânicos, para a posterior determinação. Para a decomposição de amostras orgânicas, o ácido comumente utilizado é o HNO₃. Outros ácidos como o HClO₄ e o H₂SO₄ também podem ser utilizados. Porém, cabe destacar o poder extremamente oxidante do HClO₄, o qual pode causar explosão quando empregado na forma concentrada e aquecido. Além disso, misturas de HNO₃ e HF geralmente são recomendadas para a decomposição de amostras com alto teor de sílica. Para a decomposição por via úmida, é importante mencionar a possibilidade do uso de sistemas abertos e fechados, com aquecimento convencional ou por radiação micro-ondas.^{19,20}

Os sistemas abertos proporcionam custos relativamente menores e boa frequência analítica. Por outro lado, estes sistemas são mais suscetíveis à contaminação e perdas de analitos pela formação de espécies voláteis, como no

caso dos halogênios. Além disso, a temperatura máxima de digestão é limitada pela temperatura de ebulição do ácido utilizado. No caso da decomposição em sistema fechado, destaca-se o uso de sistemas que permitem o uso de alta pressão e que possibilitam o aquecimento por radiação micro-ondas. Nesses sistemas, os ácidos utilizados podem alcançar temperaturas maiores, potencializando seu efeito oxidante e, conseqüentemente, melhorando a eficiência da digestão. Dessa forma, o volume de ácido utilizado pode ser reduzido, levando a menores valores dos brancos analíticos. Ainda, o uso da radiação micro-ondas fornece um aquecimento homogêneo, mais eficiente e mais rápido, quando comparado ao aquecimento condutivo.^{19,20,38}

No caso do petróleo, a pressão gerada durante a decomposição da amostra pode aumentar muito fazendo com que a temperatura máxima permitida pelo sistema dificilmente seja alcançada. Conseqüentemente, a massa de amostra a ser digerida é limitada, o que dificulta a determinação dos elementos presentes em baixa concentração. Esse fator ainda pode ser agravado quando se requer a digestão de petróleos leves, visto que a decomposição rápida dessas frações resulta na formação de grande quantidade de gases, aumentando rapidamente a pressão durante a decomposição, podendo causar projeções da amostra e/ou explosões.

2.4.2.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em cavidade de digestão pressurizada

O uso de sistemas fechados de digestão com aquecimento por micro-ondas permite o uso de temperatura e pressão limitada (no caso do Multiwave Synthos, por exemplo, a máxima temperatura e pressão são de até 280 °C e 80 bar, respectivamente). Nestas condições, a massa de amostra a ser digerida torna-se limitada. Para evitar estes problemas, foi desenvolvido recentemente um sistema de micro-ondas (Multiwave 7000[®]) que permite o uso de temperaturas e pressões mais elevadas (300 °C e 199 bar, respectivamente).⁴⁶ Basicamente, este sistema possui uma câmara de reação onde um rotor contendo os frascos com a amostra é alocado. Esta câmara é então fechada e pressurizada com um gás inerte (geralmente Ar) e aquecida pela aplicação de irradiação de micro-ondas. Esse sistema possui como vantagens o controle de pressão e temperatura, permitindo a decomposição de elevadas massas de amostra. É importante mencionar que, até

então, não foram encontrados trabalhos que usaram esse sistema de decomposição assistida por radiação micro-ondas em uma cavidade de digestão pressurizada (MAWD-PDC).

2.4.3 Métodos de combustão

As reações de combustão baseiam-se na decomposição da matéria orgânica sob a ação do oxigênio e calor. Após a combustão, o CO_2 e a H_2O são obtidos como produtos principais da reação e os analitos são retidos em uma solução absorvedora apropriada para a posterior determinação. De maneira geral, os sistemas de combustão podem ser divididos em sistemas abertos e fechados. A combustão em sistemas abertos envolve a oxidação da matéria orgânica utilizando o oxigênio disponível no ar atmosférico. A principal vantagem dos métodos de combustão é a obtenção de soluções com baixo teor de carbono, mesmo usando elevadas massas de amostra (tanto em sistemas abertos como fechados). Dessa forma, as soluções obtidas após a combustão são compatíveis com as técnicas de determinação. Além disso, com o uso de sistemas fechados, os métodos de combustão podem ser utilizados para a posterior determinação de metais e halogênios, desde que estes sejam absorvidos em uma solução absorvedora apropriada para tal.^{20,29,47} O método mais simples de combustão em sistema aberto é a combustão por via seca, a qual é baseada no aquecimento da amostra em fornos do tipo mufla.²⁰ No entanto, este método não é recomendado para halogênios devido à volatilidade desses elementos. Em relação aos métodos de combustão em sistemas fechados, destacam-se a bomba de combustão, o frasco de Schöniger e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC).^{20,29,47}

O método da MIC têm se destacado nos últimos anos pela sua versatilidade, sendo aplicado para a decomposição de diversas matrizes, para a posterior determinação de metais e halogênios por diferentes técnicas analíticas.^{12,13,25,36,47-53} Nesse sistema, as amostras são pesadas e posicionadas na base de um suporte de quartzo, sobre um disco de papel filtro umedecido com uma solução de NH_4NO_3 utilizada como iniciadora de combustão. O suporte é introduzido em um frasco de quartzo contendo uma solução absorvedora, a qual pode ser ácida ou básica, dependendo do analito a ser determinado. O frasco é fechado, posicionado em um rotor e pressurizado com oxigênio. A ignição da amostra ocorre através da interação

da radiação micro-ondas com a solução iniciadora de combustão. Após a combustão, uma etapa de refluxo da solução absorvedora pode ser aplicada e os analitos são absorvidos nesta solução para posterior determinação.^{26,27,47}

2.4.4 Métodos de extração

Nos últimos anos, os métodos baseados na extração têm se destacado pela simplificação da etapa de preparo da amostra. Muitas vezes, a extração envolve o uso de condições moderadas de temperatura e pode ser feita utilizando soluções diluídas. Por evitar a decomposição total da matriz, estes métodos são muito utilizados para a posterior determinação de compostos orgânicos e para a análise de especiação química. Entretanto, a extração também pode ser aplicada para a posterior determinação de halogênios e de alguns metais em uma ampla variedade de amostras.^{20,27,36,54,55}

A eficiência de extração pode ser melhorada pelo uso de energias auxiliares, principalmente micro-ondas e ultrassom (US). Os métodos baseados na extração assistida por radiação micro-ondas (MAE) para a lixiviação dos analitos têm sido considerados como alternativas aos métodos de decomposição convencionais. O uso da radiação micro-ondas permite um aquecimento mais rápido e homogêneo, quando comparado ao aquecimento condutivo, tornando os procedimentos menos morosos. Ainda, o uso da energia micro-ondas, combinada com sistemas fechados, possibilita o uso de temperaturas mais elevadas, tornando os métodos de extração mais abrangentes. Com o uso do ultrassom, por sua vez, a alta pressão e temperatura pontual causado pelo fenômeno de cavitação podem resultar no aumento da solubilidade dos analitos no meio extrator, bem como contribuir para um contato mais efetivo do solvente com a matriz.^{19,20,56}

No entanto, os métodos de extração podem apresentar algumas desvantagens dependendo da amostra e dos analitos. Para amostras orgânicas, dependendo da concentração de carbono presente nos extratos e da técnica de determinação utilizada, podem ocorrer interferências na etapa da determinação. Além disso, dependendo das condições experimentais utilizadas, a extração pode não ser quantitativa, quando comparada aos métodos de decomposição por combustão, por exemplo.^{26,57,58}

2.4.4.1 Extração líquido-líquido dispersiva em fase reversa

Atualmente, existe um crescente interesse pelo desenvolvimento de métodos de preparo de amostras que priorizem a miniaturização e simplificação dos procedimentos. Nesse contexto, a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) foi desenvolvida e é aplicada para a extração de diversos analitos, em uma infinidade de amostras.⁵⁹⁻⁶³

De uma forma geral, o procedimento da DLLME consiste em uma mistura apropriada de dois solventes (dispersor e extrator), a qual é injetada na amostra aquosa, resultando na dispersão imediata do solvente extrator no meio (momento em que ocorre extração dos analitos). Posteriormente, essa dispersão é separada por centrifugação, a qual acelera o processo de sedimentação do solvente extrator. A fase sedimentada e enriquecida com os analitos é, então, recolhida com o auxílio de uma seringa para a posterior determinação. Entre os solventes extratores mais usados estão os organoclorados, como por exemplo, o clorobenzeno, tetracloreto de carbono e o clorofórmio. Por outro lado, os solventes dispersores mais comuns são a acetona, o metanol, o etanol e a acetonitrila.^{59,60}

Na microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME), por sua vez, os analitos são extraídos de uma amostra oleosa (orgânica) e o solvente extrator geralmente usado é uma solução aquosa.^{61,64,65} Na RP-DLLME, o solvente dispersor pode ser um composto orgânico de baixo peso molecular e caráter anfifílico para garantir a sua miscibilidade tanto na amostra quanto no meio extrator. O metanol, o etanol e o isopropanol são alguns exemplos de solventes dispersores comumente usados. Por outro lado, o HNO₃ diluído e água podem ser usados como solventes extratores.^{61 65}

A RP-DLLME destaca-se por sua simplicidade de operação, por não requerer instrumentação especial, pelo fator de pré-concentração dos analitos, pelo baixo custo, pela alta eficiência de extração e rapidez. Por se tratar de um método desenvolvido recentemente, a RP-DLLME ainda é pouco aplicada.^{61,64,66,67} É importante enfatizar que para a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo, não foram encontrados trabalhos na literatura usando a RP-DLLME.

2.5 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS USADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIOS

Dentre as técnicas analíticas utilizadas para a determinação de metais e halogênios, pode-se citar a análise por ativação neutrônica (NAA),^{4,5,68,69} a fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF),⁶ a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua (HR-CS-MAS),¹⁰ a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS),^{8,9} a espectrometria de absorção ou emissão atômica com chama (F AAS e F AES, respectivamente),¹¹ a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES),^{13,42} e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).^{37,70} Além disso, podem ser utilizados os eletrodos íon seletivos (ISEs),⁷¹ a titulometria¹⁸ e a cromatografia de íons (IC).¹² A seguir, serão descritas as principais técnicas utilizadas para a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios.

2.5.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

As técnicas de ICP-OES e ICP-MS são amplamente utilizadas para a determinação de metais e, em menor escala, de halogênios presentes em baixas concentrações em uma infinidade de matrizes devido a sua capacidade multielementar, ampla faixa linear e baixos LOQs.^{12,13,21,26,37,49}

Com relação aos halogênios, estes possuem elevada energia de ionização (variando de 10,45 a 17,14 eV para I e F, respectivamente) e, conseqüentemente, uma taxa de ionização inferior, em plasma Ar (16 eV), quando comparado com outros elementos. Especialmente para F, a determinação em plasma de Ar geralmente é possível utilizando espectrômetros de alta resolução.⁷² Ainda, alguns estudos recentes relatam a determinação de F baseando-se na formação de íons poliatômicos contendo F (XF⁺).^{73,74}

As principais interferências poliatômicas relatadas na literatura para os isótopos de F, Cl, Br e I utilizando a técnica de ICP-MS são: ¹⁹F⁺ (³⁸Ar²⁺, ¹H¹⁸O⁺, ¹H₂¹⁶O¹H⁺), ³⁵Cl⁺ (¹⁸O¹⁶O¹H⁺, ³⁴S¹H, ²³Na¹²C⁺, ²⁹Si¹⁶O⁺), ³⁷Cl⁺ (¹H³⁶Ar⁺), ⁷⁹Br⁺ (⁴⁰Ar³⁸Ar¹H⁺, ⁶³Cu¹⁶O⁺, ⁷⁸Se¹H⁺) e ⁸¹Br⁺ (⁴⁰Ar⁴⁰Ar¹H⁺) e ¹²⁷I⁺ (¹¹¹Cd¹⁶O⁺, ¹¹⁵In¹²C⁺,

$^{126}\text{Te}^1\text{H}^+$).^{72,75} No caso dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, a determinação utilizando a técnica de ICP-MS apresenta inúmeras interferências isobáricas (por exemplo, $^{46}\text{Ca}^{+2}$ na determinação de $^{23}\text{Na}^+$ e $^{12}\text{C}_2^+$ na determinação de $^{24}\text{Mg}^+$) e poliatômicas ($^7\text{Li}^{17}\text{O}^+$ e $^7\text{Li}^{18}\text{O}^+$ na determinação de $^{24}\text{Mg}^+$ e $^{25}\text{Mg}^+$, respectivamente, $^{40}\text{Ar}^+$ na determinação de $^{40}\text{Ca}^+$ e $^{38}\text{ArH}^+$, $^{24}\text{Mg}^{17}\text{O}^+$ e $^{25}\text{Mg}^{16}\text{O}^+$ na determinação de $^{39}\text{K}^+$, $^{41}\text{K}^+$ e $^{41}\text{K}^+$, respectivamente). Além disso, os metais alcalinos e alcalino-terrosos são facilmente ionizados, podendo levar a formação de íons de carga dupla e, assim, resultar em erros de medida.³⁷

A técnica de ICP-OES, a qual é amplamente utilizada para a determinação de metais, não é frequentemente utilizada para a determinação de halogênios. Isso ocorre devido às linhas de emissão mais sensíveis para estes elementos estarem situadas abaixo de 190 nm (região do UV), sendo passíveis de interferências por componentes do ar (oxigênio e vapor de água), que absorvem radiação em comprimentos de onda situados nessa região. Contudo, o desenvolvimento de sistemas evacuados e purgados minimizam estas interferências permitindo o uso dessa técnica para a determinação de halogênios de forma adequada, porém em uma faixa de concentração maior quando comparada a técnica de ICP-MS.^{27,76}

De forma geral, além das interferências previamente citadas, principalmente para a determinação de halogênios também podem ocorrer alguns problemas quando soluções ácidas são utilizadas. Os ácidos são responsáveis por algumas alterações nas propriedades físicas, como por exemplo, densidade, viscosidade, tensão superficial, além de maior volatilidade de alguns analitos, como o I. Dessa forma, compostos voláteis podem ser formados permanecendo no sistema de nebulização causando efeito de memória. Nesses casos, o uso de soluções alcalinas tende a eliminar estas interferências e deve ser uma prática adotada.^{77,78}

O carbono residual contido nas soluções introduzidas nos equipamentos de ICP-OES e ICP-MS também pode causar interferências na etapa de determinação. Dessa forma, é de grande importância que os métodos de preparo de amostra utilizados sejam adequados para a eliminação da matriz orgânica presente na amostra de forma eficiente.^{58,77}

2.5.2 Cromatografia de íons

A técnica de IC é uma subdivisão da cromatografia a líquido e pode ser usada para a separação de cátions e ânions. Na IC, a separação é baseada nas diferenças das afinidades de troca iônica dos íons de uma solução (fase móvel) com uma fase estacionária, a qual é constituída por uma resina contendo grupos poliméricos funcionais como SO_3^- e COO^- (para separação de cátions) e NH_3^+ e NR_3^+ (para separação de ânions) em uma coluna cromatográfica. A competição pela distribuição dos íons presentes na amostra entre a fase móvel e a fase estacionária, bem como o tempo de interação desses íons com cada uma dessas fases, promove a separação e a eluição de cada íon. A detecção dos íons é geralmente feita por detectores de condutividade. Apesar de possuir um princípio de detecção não seletiva, esses detectores são capazes de responder a alterações relativamente pequenas na condutividade do eluente, causadas pela presença de íons.^{12,79-81} Para reduzir interferências causadas por eletrólitos presentes na fase móvel, faz-se o uso de supressoras químicas, melhorando assim, a sensibilidade da técnica.

No entanto, a técnica de IC é suscetível a inúmeras interferências causadas pela sobreposição de picos cromatográficos. Para minimizar e/ou eliminar essas interferências, pode ser feita a diluição da amostra ou utilizar sistemas que permitem um pré-tratamento e a remoção da matriz. Com o desenvolvimento de métodos de preparo de amostras mais abrangentes, a técnica de IC passou a ser utilizada para a determinação de elementos em baixa concentração em uma infinidade de amostras.^{53,83-85}

2.5.3 Titrimetria e potenciometria

As técnicas clássicas para a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios envolvendo a titulação permitem boa precisão e exatidão para amostras contendo os analitos em concentrações relativamente elevadas. Com exceção do F, diferentes métodos de titulação com nitrato de prata para a determinação de Cl, Br e I podem ser utilizados (métodos de Mohr, Volhard e Fajans). Por outro lado, a titulação de complexação com o ácido etilenodiamino tetra-acético pode ser utilizada para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos. No entanto, muitas vezes essas técnicas não são seletivas e também

podem gerar erros devido ao pH das soluções. Adicionalmente, outras desvantagens podem ser citadas, como a dificuldade para a detecção do ponto final da titulação com o uso de indicadores, a baixa especificidade, a baixa sensibilidade, o elevado consumo de reagentes e a geração de resíduos, além de um tempo de execução relativamente elevado quando comparado às técnicas espectrométricas, por exemplo.^{79,80}

Outra técnica que pode ser utilizada, principalmente para a determinação de Cl, é a titulação potenciométrica. Essa técnica pode ser utilizada sempre que a variação do potencial de uma substância envolvida na reação titrimétrica possa ser determinada por um eletrodo indicador. As titulações potenciométricas são preferidas quando comparadas às titulações convencionais, uma vez que essas são mais precisas na detecção do ponto final da titulação.^{79,80} Entretanto, os LODs para as titulações potenciométricas são relativamente altos, assim como para as titulações manuais, quando comparados às demais técnicas analíticas.

Os eletrodos íon seletivos, por sua vez, são sensores eletroquímicos que possibilitam a determinação potenciométrica da atividade de uma espécie iônica. Em relação aos halogênios, a potenciometria é bastante utilizada para determinação de F, mas também pode ser utilizada para Cl, Br e I. Por outro lado, também existe uma infinidade de eletrodos íon seletivos para a determinação de metais, incluindo Ca^{2+} , K^+ e Na^+ , entre outros.^{79,80} No entanto, a ISE apresenta LODs relativamente elevados quando comparada a outras técnicas (IC e ICP-OES, por exemplo), o que dificulta a determinação dos analitos em baixa concentração. Ainda, essa técnica é suscetível a interferências de outros íons e, previamente à determinação, a força iônica e o pH do meio devem ser controlados de acordo com cada tipo de eletrodo.^{26,82}

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os instrumentos, amostras e reagentes, utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, são apresentados os procedimentos, bem como os parâmetros otimizados para cada método de preparo de amostra desenvolvido para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

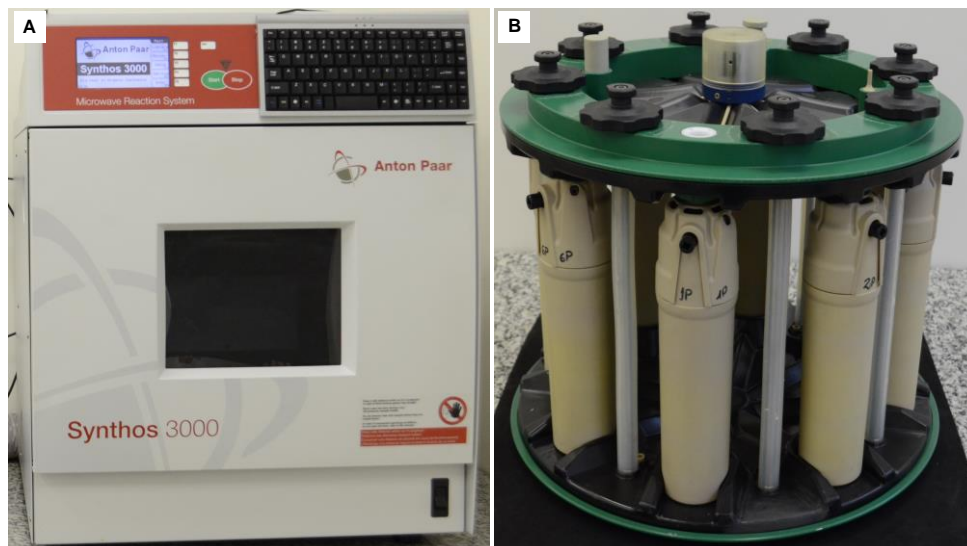
No presente trabalho, foram avaliados quatro métodos de preparo de amostras para o tratamento de petróleo visando a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios. Os métodos de preparo de amostras avaliados foram:

- i)* digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas usando uma cavidade de digestão pressurizada (MAWD-PDC),
- ii)* extração assistida por ultrassom (USAE),
- iii)* extração assistida por micro-ondas (MAE), e
- iv)* microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME).

Cabe destacar que a MAWD em sistema Multiwave 3000[®] e a MIC foram utilizadas como métodos de referência para os demais métodos desenvolvidos. Adicionalmente, as normas ASTM D 5863 e ASTM D 6470 propostas para a determinação de metais e Cl, respectivamente, também foram aplicadas.

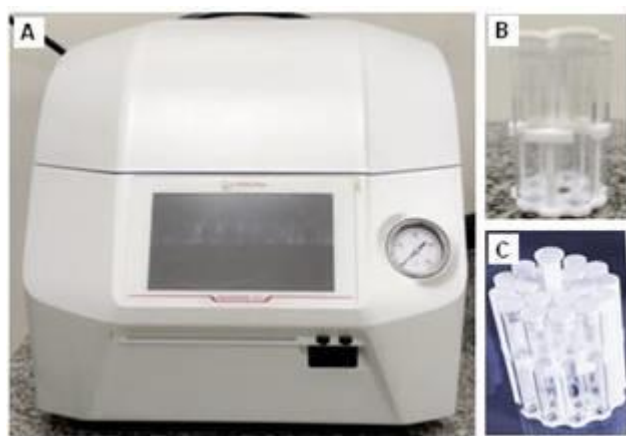
Para a decomposição de petróleo por MAWD (visando a posterior determinação de metais) e por MIC (visando a posterior determinação de halogênios), bem como para o desenvolvimento do método da MAE, foi utilizado um forno de micro-ondas (modelo MultiWave 3000[®], Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Áustria) com capacidade máxima para oito frascos de quartzo com volume interno de 80 mL. Esse forno de micro-ondas possui condições máximas de temperatura, pressão e potência recomendadas pelo fabricante de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. Adicionalmente, o forno de micro-ondas utilizado possui sensores de temperatura e pressão, os quais permitem o controle desses parâmetros em tempo real durante a etapa de irradiação. Adicionalmente, para o procedimento de decomposição por MIC foi utilizado um suporte de quartzo para a introdução da amostra no interior do frasco. Esses suportes foram confeccionados no Laboratório de Hialotecnia da UFSM. O forno de micro-ondas e seu rotor equipado com os frascos de quartzo, estão mostrados na Figura 1.

Figura 1 – A) Forno de micro-ondas Multiwave 3000[®]. B) Rotor equipado com 8 frascos de quartzo utilizados para a digestão (MAWD e MIC) e extração (MAE) de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo.



O método de digestão por MAWD-PDC foi desenvolvido utilizando um forno de micro-ondas (modelo MultiWave 7000[®] Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Áustria). O sistema é equipado com dois rotores com capacidade para 5 e 18 frascos de quartzo com volume interno máximo de 80 mL e 18 mL, respectivamente. Esse forno de micro-ondas possui condições máximas de temperatura, pressão e potência de 300 °C, 199 bar e 1700 W, respectivamente. O forno de micro-ondas é equipado com sensores de pressão e temperatura que permitem acompanhar a potência irradiada no decorrer de cada digestão. Para o resfriamento dos frascos, após o término do programa de digestão, o forno de micro-ondas MultiWave 7000[®] utiliza a passagem forçada de um líquido refrigerante (a base de etileno glicol) através de dutos ao entorno da cavidade do equipamento. Na Figura 2 é possível observar o equipamento e os rotores utilizado no método da MAWD-PDC.

Figura 2 - A) Forno de micro-ondas Multiwave 7000[®]. B) Rotor equipado com cinco frascos de quartzo e C) Frascos de quartzo (18) utilizados para a digestão das amostras.



Para a USAE, três sistemas geradores de US foram investigados: sondas convencionais, *cup horn* e banhos. Foram utilizadas sondas que operam em frequência de 20 kHz e com potência de 130 e 750 W (modelo Sonic, Vibra-cell, Sonic and Materials, Estados Unidos). Os sistemas *cup horn* foram avaliados com sondas de 130 e 750 W de potência. De acordo com as recomendações do fabricante, a máxima amplitude usada foi de 70%. Três banhos de ultrassom foram utilizados: *i*) 25 ou 45 kHz (modelo TI-H 5, Elma Ultrasonic), *ii*) 35 ou 130 kHz (modelo TI-H 10, Elma Ultrasonic) e *iii*) 80 kHz (modelo P 120 H, Elmasonic). Todos esses banhos podem operar em amplitudes entre 1 e 100%.

O manuseio dos solventes utilizados no método da RP-DLLME foi feito com o uso de uma microsseringa de 1,25 mL (modelo 1001.25 LTN Agulha fixa - Ponta Estilo 3, Hamilton, Estados Unidos) e com tubos de polipropileno com tampa, com capacidade máxima de 15 mL. Previamente à extração, foi utilizado um banho-maria (modelo CE-160/22, Cienlab, Brasil) para o aquecimento das amostras. A centrifugação das soluções foi feita em uma centrífuga (modelo Q222T208, Quimis, Brasil) com capacidade para oito tubos de 15 mL. Este mesmo banho também foi utilizado para a etapa de sedimentação das amostras no método da USAE.

Para a aplicação da metodologia ASTM D 5863 foi utilizado um forno tipo mufla (modelo L0913, Jung[®], Brasil), com capacidade de 9 L e com temperatura máxima de operação de 1200 °C. Este equipamento possui sensores que permitem o ajuste e o monitoramento da temperatura durante a etapa de aquecimento. O

procedimento proposto foi feito em cadinhos de cerâmica. Para os demais procedimentos de aquecimento referentes à norma e, também, descontaminação de materiais, foi utilizada uma chapa de aquecimento (modelo MA 249, Marconi, Brasil).

Para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vista axial (modelo Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Alemanha). O espectrômetro é equipado com uma câmara de nebulização duplo passo (tipo *Scott*), um nebulizador de fluxo cruzado (*cross flow*). O espectrômetro também é equipado com um monocromador na configuração Paschen-Rouge. Além da faixa espectral da região do visível, o sistema óptico do equipamento é selado e purgado com Ar, permitindo o monitoramento de comprimentos de onda a partir de 125 nm. Esse mesmo equipamento foi utilizado para a determinação do teor de carbono nas soluções obtidas pelos diferentes métodos de preparo de amostras avaliados.

Para a determinação de Cl, Br e I foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo Elan DRCII, Perkin-Elmer-SCIEX, Canada), equipado com um nebulizador pneumático (modelo TQ-30-A3, Meinhard, EUA) e câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Austrália). A otimização dos parâmetros instrumentais foi feita utilizando uma solução contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de In e La e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba. Desta forma, as intensidades dos sinais para $^{111}\text{In}^+$, $^{139}\text{La}^+$ e $^{155}\text{LaO}^+$ e $^{138}\text{Ba}^+$ e $^{138}\text{Ba}^{++}$ foram monitoradas para verificação da sensibilidade do equipamento, percentual de óxidos e íons de carga dupla, respectivamente. As condições operacionais utilizadas nos equipamentos de ICP-OES e ICP-MS estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições operacionais para a determinação de metais e C por ICP-OES e halogênios por ICP-MS.

Parâmetro	ICP-OES	ICP-MS
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1400	1300
Vazão principal de argônio (L min ⁻¹)	15,0	15,0
Vazão auxiliar de argônio (L min ⁻¹)	1,0	1,2
Vazão de argônio do nebulizador (L min ⁻¹)	1,00	1,05
Cones (amostragem e skimmer)	-	Pt
	Comprimento de onda (nm)	Isótopos (m/z)
	Ba (455,404), Ca (393,366), K (766,490), Li (670,880), Mg (279,553), Na (589,592), Ni (221,648), Sr (407,771), Ti (334,187), V (292,464) C (193,030) e Y ^a (371,029).	⁷⁹ Br, ¹²⁷ I, ³⁵ Cl
Replicatas	3	5

^aY foi utilizado como padrão interno para a determinação de C.

Para a determinação de fluoreto, foi utilizado um potenciômetro digital (modelo 781 pH/Ion Meter, Metrohm, Suíça) equipado com um eletrodo íon seletivo para fluoreto (modelo 6.0502.150, Metrohm) e com um eletrodo de referência de Ag/AgCl (modelo 6.0726.100, Metrohm).

A determinação de F e Cl (MIC) também foi feita por cromatografia de íons utilizando um cromatógrafo equipado com detector de condutividade e um sistema de supressão química (modelo 850 Professional IC, Metrohm, Suíça). Foi utilizada uma coluna de troca iônica com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico) com 250 mm x 4 mm de d. i. e 5 µm de diâmetro de partícula (modelo Metrosep A Supp 5, Metrohm). A vazão máxima da coluna é de 0,7 mL min⁻¹ e a determinação dos ânions deve ser feita em uma faixa de pH de 3 a 12. Uma pré-coluna do mesmo material de preenchimento da coluna de troca iônica também foi utilizada (modelo Metrosep A supp 4/5 Guard, 5 x 4 mm de diâmetro, 5 µm de diâmetro de partícula, Metrohm). O cromatógrafo é equipado com um amostrador automático com capacidade para 112 amostras. Foi utilizada uma solução de Na₂CO₃ 3,2 mmol L⁻¹ e NaHCO₃ 1 mmol L⁻¹ como fase móvel, com uma vazão de 0,7 mL min⁻¹, sendo usada uma alça de amostragem de 100 µL.

A determinação de Cl após MAE e RP-DLLME também foi feita por titulação potenciométrica usando um titulador automático (modelo Titrand 836 Metrohm, Suíça), equipado com um módulo de agitação magnética (modelo 803 TI Stand,

Metrohm), uma bureta de 10 mL (modelo Dosino 800, Metrohm) e um eletrodo de Ag de vidro combinado (modelo 6.0430.100 LL, Metrohm).

A determinação de acidez residual nos digeridos obtidos após a MAWD-PDC, foi feita por titulação em meio aquoso utilizando um titulador automático (modelo Titrando 836 Metrohm, Suíça), equipado com um módulo de agitação magnética (modelo 803 TI Stand, Metrohm), uma bureta de 20 mL (modelo Dosino 800, Metrohm) e um eletrodo de pH de vidro combinado para meio aquoso (modelo 6.0262.100 LL electrode Plus, Metrohm).

Para a secagem dos reagentes sólidos utilizados no preparo das soluções foi utilizada uma estufa com circulação de ar (modelo 400-5ND, Nova Ética, Brasil). Os procedimentos de pesagem das amostras foram feitos em balança analítica digital com resolução de 0,0001 g e com capacidade de 220 g (modelo AY 220, Shimadzu, Japão).

Um banho de ultrassom (modelo P 120 H, Elmasonic, Alemanha) com potência de 300 W e frequência de 37 kHz foi utilizado para extração na RP-DLLME, para a descontaminação do papel filtro usado na MIC, bem como para a descontaminação de outros materiais utilizados durante os procedimentos experimentais.

3.2 REAGENTES

Todas as soluções de referência e demais soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água previamente destilada e deionizada em uma coluna de troca iônica e, posteriormente, purificada por um sistema Milli-Q[®] (Milli-Q[®], Millipore, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm. O HNO₃ P.A (65%, Vetec, Brasil) utilizado nos métodos da MAWD-PDC e da RP-DLLME, bem como o HCl P.A (37%, Vetec) utilizado no método da RP-DLLME foram destilados em um sistema de sub-ebulição (duoPur[®] 2.01E, Milestone, Itália). Para a descontaminação dos materiais utilizados em todos os procedimentos foi usado HNO₃ (concentrado ou uma solução 5% v/v).

As soluções de calibração para a determinação de metais alcalino e alcalino-terrosos por ICP-OES foram preparadas a partir de uma solução multielementar (SCP33MS, PlasmaCAL, Canadá) contendo todos os analitos na concentração de 10 mg L⁻¹, em HNO₃ 5%. As concentrações utilizadas para a curva de calibração do equipamento de ICP-OES foram preparadas na faixa de 1 a 100 µg L⁻¹.

Adicionalmente, soluções de calibração para a determinação desses metais por ICP-OES, em uma faixa mais ampla de calibração (100 a 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$), foram preparadas a partir de uma solução multielementar (Merck IV, Alemanha) contendo todos os analitos na concentração de 1000 mg L^{-1} em HNO_3 5%.

As soluções de calibração para a determinação de Cl, Br e I por ICP-MS foram preparadas em uma solução de NH_4OH 10 mmol L^{-1} (Merck). Os padrões utilizados para a calibração foram preparados a partir de soluções estoque (1000 mg L^{-1}) de sais de KCl, KBr e KI (Merck) em água. As concentrações utilizadas para a curva de calibração do equipamento de ICP-MS foram preparadas na faixa de 1000 a 10000, 1 a 10 e 0,1 a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cl, Br e I, respectivamente. A determinação de Cl por titulação potenciométrica foi feita utilizando uma solução titulante de AgNO_3 0,01 mol L^{-1} (Labsynth, Brasil) em água.

A determinação de F por ISE foi feita na presença de solução tampão de ajuste de força iônica total (TAFIT).⁸² Esta solução foi preparada pela dissolução de NaCl (Merck), ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e ácido acético (Merck) em água. Após, o pH da solução foi ajustado até 5,5 com hidróxido de sódio P.A (Merck). As soluções de calibração na faixa de 0,1 a 5 mg L^{-1} utilizadas para a curva de calibração do potenciômetro foram preparadas a partir da dissolução do NaF em água.

Uma solução estoque de carbono (1000 mg L^{-1}) foi preparada a partir da dissolução de ácido cítrico (Dinâmica, Brasil) em água para a determinação por ICP-OES. As soluções de referência (10 a 500 mg L^{-1}) usadas para a calibração do equipamento foram preparadas a partir da diluição da solução estoque em HNO_3 5%. Foi feita a adição Y (1000 mg L^{-1} , Spex, EUA), utilizado como padrão interno, de modo que a concentração final fosse de 1 mg L^{-1} nas soluções de referência, nas amostras e nos brancos. As espécies voláteis de carbono (CO_2 , por exemplo) foram previamente removidas usando um fluxo de Ar (0,1 L min^{-1}) por 2 minutos.

O plasma dos espectrômetros de ICP-OES e ICP-MS foi gerado com argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, Brasil) sendo também utilizado como gás de nebulização e gás auxiliar.

No método da MIC, uma solução de nitrato de amônio (6 mol L^{-1}) foi preparada a partir da dissolução do respectivo reagente sólido (Merck) em água e usada como iniciador de combustão. Discos de papel filtro com baixo teor de cinzas (90 mm de diâmetro, nº 5891, Schleicher & Schüll, Alemanha), foram utilizados para

pesagem da amostra e para auxiliar no processo de combustão. Os discos de papel foram previamente descontaminados através da imersão em etanol (Merck) e permanência durante 40 min em um banho de ultrassom (37 kHz, 300 W, Elmasonic P, Alemanha). Posteriormente, os discos de papel filtro foram lavados, submersos novamente em água e submetidos ao mesmo procedimento de sonicação usando ultrassom. Logo após, os discos de papel filtro foram lavados com água e secos por 2 h em uma capela de fluxo laminar (modelo CFLH 12, Veco do Brasil, Brasil). A pressurização dos frascos foi feita com oxigênio de alta pureza (99,998%, White Martins).

Uma solução de amônia (28-30%, 0,90 kg L⁻¹, Merck) foi usada para o ajuste de pH das soluções resultantes após o procedimento da RP-DLLME para a posterior determinação de Cl, Br e I por ICP-MS. A mesma solução de amônia foi usada para o preparo da solução absorvedora alcalina (NH₄OH 50 mmol L⁻¹) usada na MIC, bem como no preparo das soluções de referência usadas na calibração do equipamento de ICP-MS para a determinação de Cl, Br e I.

No método da RP-DLLME, isopropanol (Vetec) e xileno (Dinâmica) foram usados como solventes dispersores. Adicionalmente, xileno e acetona (Alphatec, Brasil) foram utilizados como solventes na aplicação da norma ASTM 6470-99.

3.3 AMOSTRAS

Para o desenvolvimento desse trabalho foram selecionadas cinco amostras de petróleo, as quais foram nomeadas A, B, C, D e E. Essas amostras foram fornecidas pela Gerência de Tecnologia de Avaliação de Petróleos, do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), PETROBRAS. Todas as amostras, exceto a amostra B, são provenientes dos campos de extração do pré-sal. O °API, teor de água e o teor de sedimentos de cada amostra usada nesse trabalho estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Características dos petróleos utilizados no presente trabalho.

Amostra	°API	Teor de água, %	Teor de sedimentos, %
A	28,8	0,4	0,2
B	23,5	0,2	< 0,1
C	22,6	8,1	2,8
D	15,3	2,7	1,1
E	9,5	79,9	2,2

Previamente à avaliação de todos os procedimentos descritos no presente trabalho, cada petróleo foi inserido na estufa por, aproximadamente, 30 min. A temperatura foi fixada em 30 °C (petróleos com °API 23,4, 22,4 e 28,8) e 80 °C (petróleos com °API 9,5 e 15,3). Após o aquecimento, foi feita a homogeneização das amostras por agitação manual dos frascos contendo as mesmas durante 10 min. Esse procedimento é importante devido à heterogeneidade com que a água e os sedimentos (quando presentes) podem estar distribuídos nessas amostras.

Cabe salientar que a amostra C foi escolhida para a otimização de todos métodos de preparo de amostras propostos por conter metais alcalinos, alcalino-terrosos, Cl, Br e I em sua composição em concentração possível de ser determinada pelas técnicas disponíveis. Para verificar a exatidão do método da MAWD-PDC, foi utilizado um material de referência certificado (CRM) de óleo combustível residual (NIST 1634c).

3.4 PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA A OBTENÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA PARA METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIO EM PETRÓLEO

3.4.1 Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos após decomposição por via úmida assistida por micro-ondas em sistema Multiwave 3000®

O procedimento de decomposição de petróleo por MAWD foi adaptado de condições experimentais utilizadas em trabalho prévio.⁸³ O método da MAWD foi usado para obtenção dos valores de referência para metais para fins de comparação aos valores obtidos pelos métodos de preparo de amostras desenvolvidos. Para este

procedimento, aproximadamente 300 mg de amostra foram pesados diretamente no interior dos frascos de quartzo com o auxílio de uma seringa e foi feita a adição de 6 mL de HNO₃ concentrado. Inicialmente, um procedimento de pré-reação da amostra com o HNO₃ foi feito deixando os frascos abertos e em repouso durante uma hora em temperatura ambiente. Posteriormente, os frascos foram fechados, fixados no rotor, transferidos para a cavidade do forno de micro-ondas e submetidos à radiação micro-ondas. Os limites máximos de temperatura e pressão utilizados foram de 280 °C e 80 bar, respectivamente. A taxa máxima de aumento de pressão utilizada foi de 0,8 bar s⁻¹. O programa de irradiação está mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Programa de irradiação utilizado para a decomposição de petróleo por MAWD.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo de permanência, min	Exatão
1	400	10	10	1
2	1000	10	10	1
3 ^a	0	0	20	2

Taxa de aumento de pressão, temperatura e pressão máxima de 0,8 bar s⁻¹, 280 °C e 80 bar, respectivamente.

^aEtapa de resfriamento.

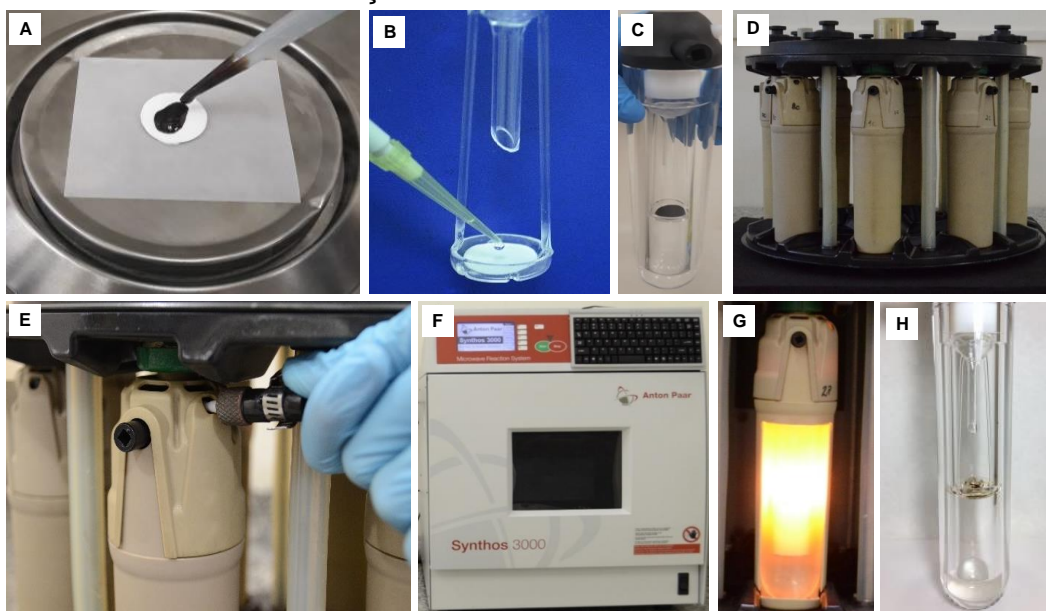
Após o término do programa de irradiação, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno (50 mL) e avolumadas com água a 25 mL. Após cada decomposição, os frascos foram descontaminados, primeiramente com 6 mL de HNO₃ concentrado e depois com 6 mL de água, usando o seguinte programa de irradiação: *i*) 1000 W por 10 min, *ii*) 0 W por 20 min (resfriamento). Posteriormente, os frascos foram lavados com água e secos com ar comprimido.

3.4.2 Determinação de halogênios após combustão iniciada por micro-ondas

O método da MIC foi utilizado com base em um trabalho prévio para a decomposição de petróleo e posterior determinação de Cl e S por IC.⁸³ A MIC foi usada para obtenção dos valores de referência para F, Cl, Br e I para fins de comparação com os valores obtidos pelos métodos de preparo de amostras desenvolvidos. Nesse procedimento, aproximadamente 50 mg de amostra foram pesados diretamente em um disco de papel filtro (o mesmo disco de papel filtro

usado como suporte do iniciador de combustão) com o auxílio de um pipetador volumétrico. Posteriormente, o papel filtro contendo o petróleo absorvido foi posicionado sobre o suporte de quartzo, contendo outro disco de papel filtro umedecido com 50 μL de uma solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Após esta etapa, o suporte de quartzo contendo a amostra foi inserido no interior do frasco de decomposição contendo 6 mL de uma solução de NH_4OH 50 mmol L^{-1} , usada como solução absorvedora. Os frascos foram fechados, fixados no rotor e pressurizados com 20 bar de O_2 . O programa de irradiação utilizado foi de: *i*) 1400 W por 5 min (etapa opcional de refluxo) e *ii*) 0 W por 20 min para etapa de resfriamento. Na Figura 3 estão mostradas as etapas envolvidas na decomposição do petróleo por MIC.

Figura 3 - Procedimento usado no método da MIC na decomposição de petróleo: A) pesagem do petróleo, B) adição de NH_4NO_3 usado como iniciador de combustão no papel filtro inserido em um suporte de quartzo, (C) frasco de quartzo contendo 6 mL de NH_4OH 50 mmol L^{-1} e suporte de quartzo contendo a amostra, (D) frascos fixados no rotor, (E) procedimento de pressurização dos frascos, (F) forno de micro-ondas utilizado, (G) etapa de combustão do petróleo e H) solução final contendo os analitos absorvidos na solução.



Após o término do programa de irradiação e resfriamento dos frascos, o conjunto foi retirado do forno micro-ondas e a válvula de alívio dos gases, posicionada na tampa, foi aberta. As paredes dos frascos foram lavadas com água e

os digeridos foram transferidos para frascos (50 mL) e avolumados a 25 mL com água. Os frascos e os suportes de quartzo utilizados na decomposição por MIC foram descontaminados usando 6 mL de HNO₃ concentrado sob irradiação micro-ondas por 10 min a 1400 W e, posteriormente descontaminados com 6 mL de água, usando o mesmo programa. Posteriormente, os frascos e os suportes foram lavados com água e secos com ar comprimido.

3.4.3 Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleos pela norma ASTM D 5863

A metodologia proposta pela norma ASTM D 5863 (Método A)¹¹ foi aplicada para a determinação de metais e, assim como o método da MAWD, foi utilizada como método de referência. Para isso, foram feitos dois experimentos usando 0,5 e/ou 20 g de petróleo. Em cada experimento, a amostra foi previamente misturada com H₂SO₄ (0,5 mL para cada grama de amostra) em um cadinho de cerâmica sobre uma chapa de aquecimento. Após a secagem da amostra, o resíduo remanescente foi colocado em uma mufla e aquecido até 525 °C. O resíduo inorgânico obtido foi solubilizado em HNO₃ 5% (v/v) para a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos.¹¹

3.4.4 Determinação do teor de Cl em petróleos pela norma ASTM D 6470

A metodologia proposta pela norma ASTM D 6470¹⁸ foi aplicada para a determinação de Cl e, assim como a MIC, foi utilizada como método de referência. Para isso, 40 g de petróleo foram solubilizados em 40 mL de xileno, e, posteriormente, a mistura foi aquecida em um balão volumétrico de fundo redondo. Após, foram adicionados 25 mL de isopropanol e 15 mL de acetona à amostra, seguido de aquecimento até a ebulição. Após o resfriamento, foi feita a adição de água e a mistura foi aquecida por 15 min. Após a separação de fases, a fase aquosa foi utilizada para a posterior determinação de Cl por titulação potenciométrica.

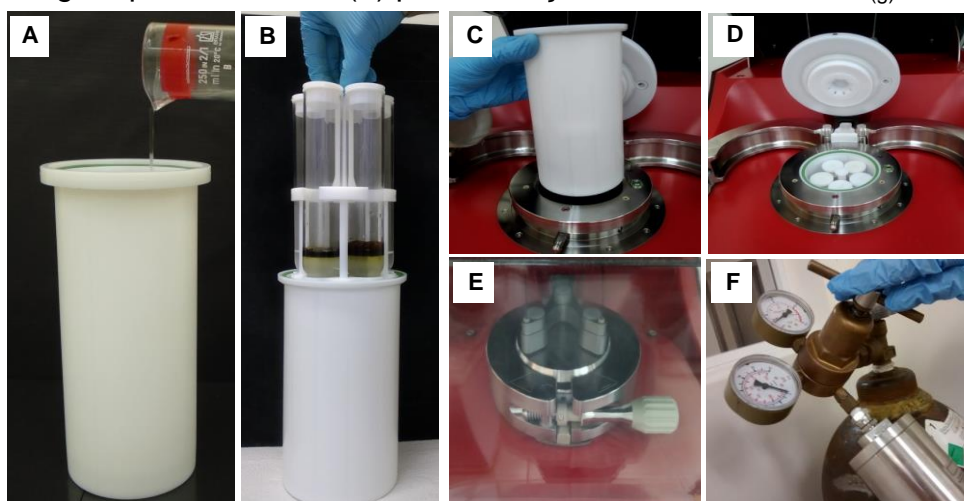
3.5 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO E METAIS EM AMOSTRAS DE PETRÓLEO

Neste trabalho, quatro métodos de preparo de amostras foram desenvolvidos para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo. Os métodos avaliados foram: *i)* MAWD-PDC, *ii)* USAE, *iii)* MAE e *iv)* RP-DLLME. Cabe salientar que a MIC e a MAWD foram utilizados como métodos de referência para os demais métodos de preparo de amostras avaliados. Os procedimentos utilizados para cada método serão descritos a seguir.

3.5.1 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em cavidade de digestão pressurizada

Cerca de 0,5 g de petróleo foram pesados diretamente no interior dos frascos de quartzo com o auxílio de uma seringa e, posteriormente, foi feita a adição de 6 mL de HNO₃ concentrado. Os frascos foram fechados, alocados no rotor e o mesmo foi inserido em um copo reacional de PTFE, o qual estava preenchido com uma solução composta por 150 mL de água e 5 mL de HNO₃ concentrado, conforme recomendações do fabricante.⁴⁶ Posteriormente, o copo reacional contendo o rotor com os frascos de quartzo, foi inserido em um compartimento apropriado no forno de micro-ondas. Em seguida, a cavidade do forno micro-ondas foi fechada e pressurizada com Ar_(g) até 40 bar. Na Figura 4 é possível observar as etapas envolvidas para o procedimento da MAWD-PDC.

Figura 4 – Etapas envolvidas na decomposição de petróleo por MAWD-PDC: (A) introdução da solução contendo 150 mL de água e 5 mL de HNO₃ concentrado no copo reacional de PTFE, (B) inserção do rotor contendo os frascos com amostra no copo reacional, (C) inserção do copo reacional de PTFE na cavidade do forno de micro-ondas, (D) copo reacional alocado na cavidade do forno, (E) fechamento manual do grampo mecânico e (F) pressurização automática com Ar_(g) até 40 bar.



Inicialmente, o programa de irradiação micro-ondas foi aplicado seguindo recomendações estabelecidas pelo fabricante para a digestão de petróleo: *i*) 30 min a 250 °C (rampa de 30 min), *ii*) 30 min até 45 °C (resfriamento). Contudo, durante os experimentos, foi observada a projeção da amostra e, por isso, alguns estudos foram feitos para resolver este problema. Dessa forma, foi avaliada a agitação mecânica durante a aplicação do programa de irradiação de micro-ondas e, também, a pressurização inicial do sistema usando 70 bar de Ar_(g). Adicionalmente, foram avaliados outros dois programas de irradiação micro-ondas, visando rampas de aquecimento mais lentas:

A) Etapas: *i*) 5 min até 90 °C; *ii*) 10 min até 110 °C (permanência por 5 min); *iii*) 10 min até 120 °C; *iv*) 10 min até 130 °C; *v*) 20 min até 250 °C (permanência por 15 min) e *vi*) 20 min até 45 °C.⁸⁴

B) Etapas: *i*) 5 min até 90 °C; *ii*) 10 min até 110 °C; *iii*) 10 min até 120 °C; *iv*) 10 min até 130 °C; *v*) 15 min até 140 °C; *vi*) 15 min até 270 °C (permanência por 20 min) and *vii*) 20 min até 45 °C.

A pressão e a potência máximas aplicadas durante a digestão do petróleo foram fixadas em 160 bar e 1700 W, respectivamente, seguindo recomendações do fabricante para longos tempos de irradiação e estes parâmetros foram mantidos durante todo o desenvolvimento do trabalho. A temperatura mínima para início da despressurização do sistema, bem como a taxa de despressurização foram de 80 °C e 5 bar min⁻¹, respectivamente. Após a etapa de resfriamento, o grampo metálico foi aberto e o rotor retirado da cavidade do forno. Os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno (50 mL) e o volume de 25 mL foi completado com água.

Além das condições experimentais supracitadas, foram otimizados outros parâmetros experimentais para avaliar a eficiência de decomposição: *i*) a massa de petróleo (0,5 a 1,2 g), *ii*) o volume de HNO₃ concentrado (6, 8 e 10 mL), *iii*) a temperatura de aquecimento (220, 250 e 270 °C) e *iv*) o tempo de irradiação micro-ondas (5, 10, 15 e 20 min) na temperatura otimizada.

A otimização do método da MAWD-PDC foi feita usando os frascos de quartzo com volume interno de 80 mL. No entanto, uma avaliação da massa de amostra a ser digerida usando os frascos de quartzo com volume interno de 15 mL, de modo a verificar se era possível obter uma maior frequência analítica para a mesma massa de amostra digerida nos 5 frascos de volume interno de 80 mL.

Após cada decomposição, os frascos foram descontaminados, primeiramente com 6 mL de HNO₃ concentrado e depois com 6 mL de água usando o seguinte programa de irradiação: *i*) 10 min a 220 °C (rampa de 10 min) e *ii*) 30 min até 45 °C (etapa de resfriamento). Posteriormente, os frascos foram lavados com água e secos com ar comprimido.

3.5.2 Extração assistida por ultrassom

O método da USAE e todas as condições experimentais avaliadas foi adaptado de um trabalho previamente desenvolvido, cujo objetivo foi o estudo de processos para a desmulsificação de petróleo pesado.⁸⁵

Para os experimentos feitos com as sondas de US (20 kHz, 130 e 750 W), aproximadamente 10 g de petróleo foram pesados diretamente em frascos de polipropileno com capacidade máxima de 50 mL. Posteriormente, a sonda de US foi inserida diretamente na amostra e o US foi aplicado por 20 min. O procedimento foi feito usando 40% de amplitude. Após a aplicação do US, os frascos contendo o

petróleo foram alocados em um banho de aquecimento a 45 °C durante 20 min, para a etapa de sedimentação seguida de centrifugação por mais 20 min. Entre cada etapa de extração, a sonda foi limpa com tolueno para remoção do resíduo de petróleo e, posteriormente, com água.⁸⁵

Foram utilizados sistemas do tipo *cup horn* que operam em potências de 130 e 750 W. Para este procedimento, aproximadamente 10 g de petróleo foram pesados diretamente em frascos de polipropileno com capacidade máxima de 50 mL. O frasco contendo a amostra foi posicionado a uma distância de aproximadamente 3 mm da base da sonda e o sistema foi preenchido com água. Nesse procedimento, o US foi aplicado por 20 min usando 40% de amplitude a 45 °C. Após a aplicação do US, os frascos contendo o petróleo foram alocados em um banho de aquecimento a 45 °C durante 20 min, para a etapa de sedimentação e centrifugadas por mais 20 min.

Adicionalmente, a avaliação da USAE foi feita utilizando três sistemas de banhos de US, para as frequências de 25, 35, 45, 80 e 130 kHz. Para cada procedimento, aproximadamente 10 g de petróleo foram pesados diretamente em frascos de polipropileno com capacidade máxima de 50 mL. Os frascos, contendo a amostra, foram posicionados no interior do banho (previamente preenchido com água e aquecido a 25, 45 ou 60 °C) e foi feita a aplicação do ultrassom por 20 min. Neste caso, as amplitudes de 50 e 100% foram avaliadas. Posteriormente, os frascos foram alocados em um banho de aquecimento (na mesma temperatura em que foi aplicado o US) para a etapa de sedimentação e centrifugados por mais 20 min.

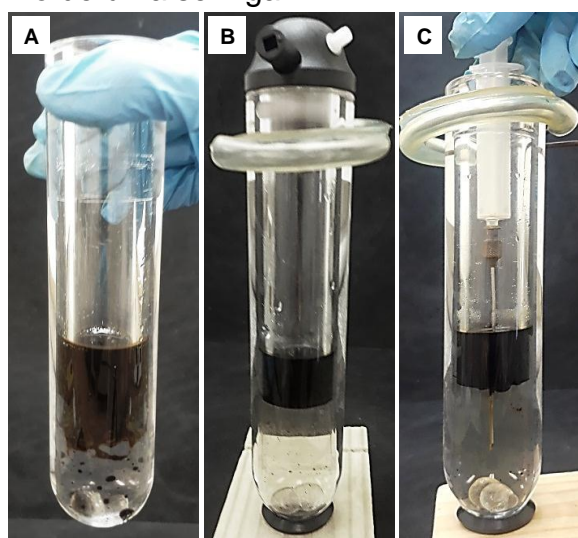
3.5.3 Extração assistida por micro-ondas

O método da MAE foi investigado baseado em trabalhos previamente desenvolvidos que estudaram processos de desmulsificação de petróleo e, também, trabalhos que utilizaram água para a extração de sal (expresso na forma de NaCl) de petróleo pesado.^{36,83}

Para este procedimento, inicialmente 0,5 g de petróleo foram transferidos para o interior dos frascos de quartzo, os quais continham três pérolas de vidro usadas para evitar a projeção da amostra durante o aquecimento. Posteriormente, 20 mL de água foram adicionados como meio extrator. A extração foi feita utilizando o seguinte

programa de irradiação micro-ondas: *i*) 800 W por 30 min (rampa de 30 min) e *ii*) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). Após o término da irradiação, os extratos foram coletados com o auxílio de uma seringa, transferidas para frascos de polipropileno (50 mL) e avolumados a 25 mL com água. Na Figura 5 é possível observar as etapas envolvidas no procedimento da MAE.

Figura 5 - Procedimento para MAE: A) frascos de quartzo contendo três pérolas de vidro, petróleo e água (meio extrator), B) Separação das fases (petróleo e água) após o procedimento de extração e (C) coleta da fase aquosa com o auxílio de uma seringa.



Posteriormente, os frascos de quartzo utilizados na extração foram descontaminados através da adição de 6 mL de HNO₃ concentrado e aquecimento em forno de micro-ondas durante 10 min usando 1000 W e, posteriormente com 6 mL de água, usando este mesmo programa de irradiação.

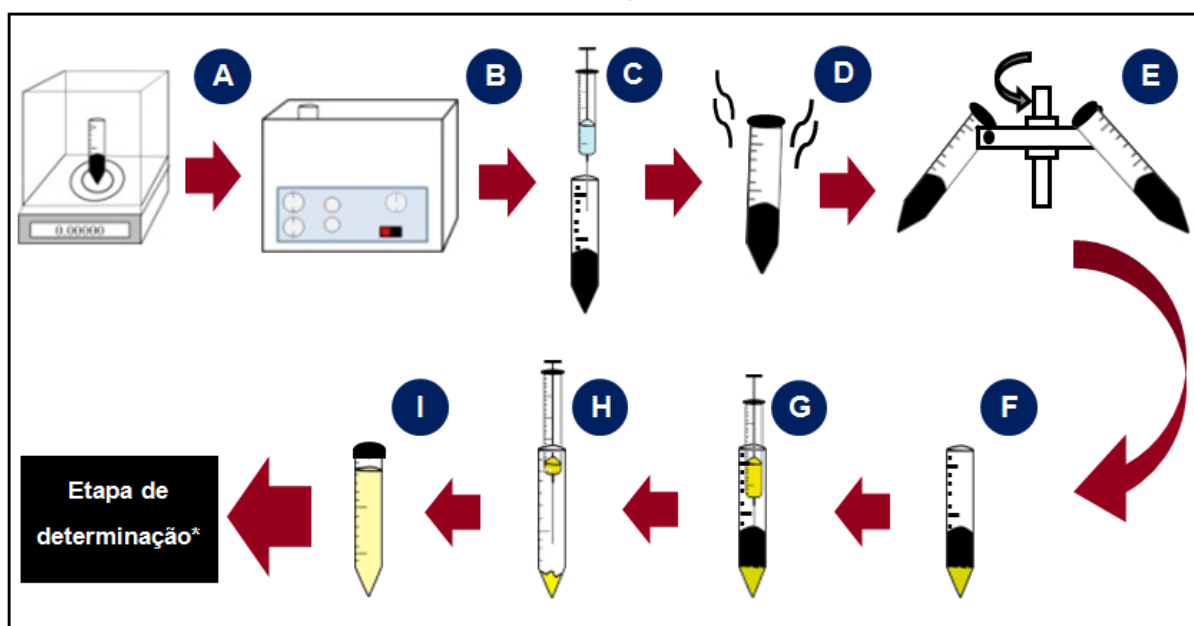
No procedimento da MAE foram otimizados os seguintes parâmetros experimentais: *i*) a massa de petróleo (0,5 a 10 g), *ii*) o volume de água (6 a 20 mL), *iii*) o tempo de extração (1 a 30 min) e *iv*) a temperatura máxima de extração (100 a 240 °C).

Previamente à etapa de determinação dos analitos, os extratos foram filtrados utilizando um filtro com membrana de celulose com tamanho de poro de 0,45 µm, adaptado em uma seringa.

3.5.4 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa

Numa avaliação preliminar, o método da RP-DLLME foi feito baseado em um trabalho proposto para a extração de metais alcalinos e alcalino-terrosos de biodiesel.⁶⁴ Assim, aproximadamente 1 g de petróleo foi pesado diretamente em frascos de polipropileno com tampa com capacidade máxima de 15 mL. Após, os frascos contendo a amostra foram aquecidos em banho-maria sob temperatura controlada (75 °C), onde permaneceram por 20 min. Após a adição do solvente dispersor (0,650 mL de isopropanol) e extrator (0,350 mL HNO₃ 0,5 mol L⁻¹), a mistura foi agitada manualmente durante 1 min e, então, centrifugada durante 20 min em temperatura ambiente, para a separação das fases. Em seguida, a fase sedimentada foi recolhida com o auxílio de uma microsseringa, transferida para outro frasco de polipropileno e avolumada a 10 mL com água. As etapas envolvidas no procedimento da RP-DLLME estão esquematizadas na Figura 6.

Figura 6 – Etapas envolvidas no método da RP-DLLME : A) pesagem do petróleo, B) aquecimento em banho-maria, C) injeção da mistura do solvente dispersor e extrator, D) agitação da amostra, E) centrifugação, F) separação das fases, G) coleta do solvente extrator, H) fase aquosa contendo os elementos e I) solução final.



*ICP-OES: metais alcalinos e alcalino-terrosos

ICP-MS: Cl, Br e I

Titulação potenciométrica: Cl

ISE: F

Para o desenvolvimento do método da RP-DLLME e posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo, foram avaliados os seguintes parâmetros experimentais: *i*) a massa de petróleo (0,1 a 10 g), *ii*) o tipo de solvente extrator (HNO_3 , água e NH_4OH), *iii*) a proporção da mistura do solvente extrator em relação ao solvente dispersor (20:80, 35:65 e 50:50%), *iv*) o volume total da mistura composta pelos solventes dispersor e extrator (0,25 a 2 mL), *v*) a concentração do solvente extrator (HNO_3 0,25 a 2 mol L^{-1}), *vi*) temperatura de permanência do petróleo em banho-maria (25 °C a 75 °C), *vii*) o tempo de aquecimento em banho-maria (5 a 20 min), *viii*) o tempo de centrifugação (1 a 30 min), *ix*) o tempo de agitação manual (1 a 5 min) e *x*) uso de ultrassom (37 kHz). Além disso, experimentos adicionais usando 87,5 μL de HCl (0,5 e 2 mol L^{-1}), 87,5 μL de tolueno e 87,5 μL de xileno foram feitos com o objetivo de melhorar a recuperação de alguns elementos durante o procedimento.

3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO E DA ACIDEZ RESIDUAL

A concentração de carbono presente nas soluções obtidas após MIC, MAWD, MAWD-PDC, MAE, USAE e por RP-DLLME foi determinada por ICP-OES. As amostras foram diluídas em HNO_3 5% e Y foi utilizado como padrão interno (adicionado nos padrões e nas amostras em uma concentração final de 1 mg L^{-1}). Previamente à etapa de determinação, as soluções foram purgadas com argônio por 2 min para eliminação dos gases dissolvidos.⁸⁶

A acidez residual nos digeridos após MAWD-PDC foi feita por titulação potenciométrica em meio aquoso. Para isso, aproximadamente, 100 mg das soluções resultantes da digestão foram diluídas com 20 mL de água, em frascos de vidro, e tituladas com uma solução de KOH 0,1 mol L^{-1} , previamente padronizada com biftalato de potássio.

3.7 AVALIAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS DE CARBONO NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS POR ICP-OES

Uma avaliação do efeito do carbono na determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos usando a técnica de ICP-OES foi feita no presente trabalho. Esse estudo foi feito baseado na simulação da adição de carbono oriundo de um digerido

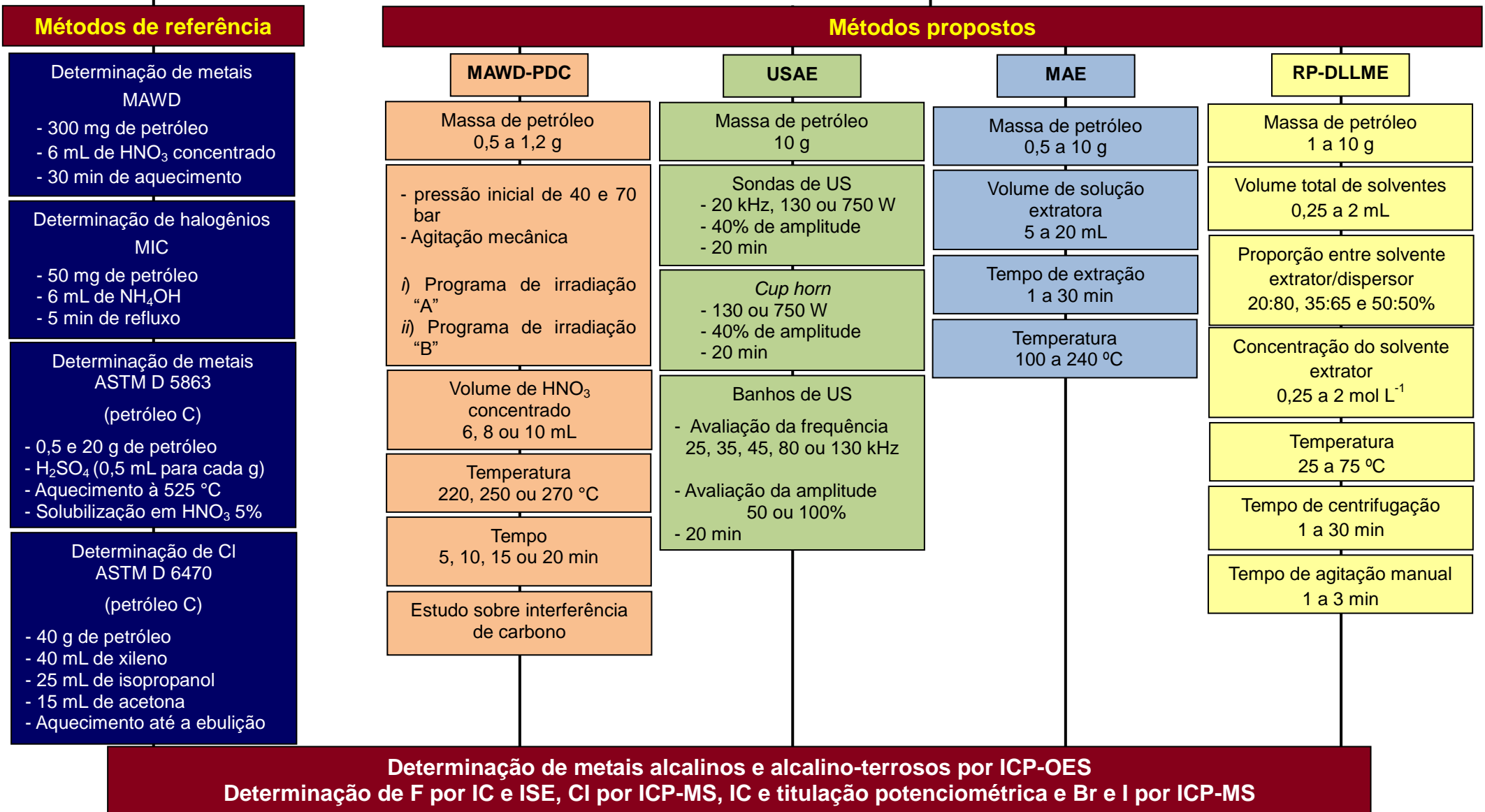
obtido após a MAWD-PDC em uma solução de referência contendo Li, Na, K, Mg, Ca, Sr e Ba. A fonte de carbono utilizada foi obtida a partir de um digerido da amostra “E” (contendo 4 g L^{-1} de carbono em solução). O estudo de interferência foi feito utilizando soluções de 10 a 3000 mg L^{-1} de carbono em uma solução de referência contendo $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de todos os metais alcalinos e alcalino-terrosos, preparados em 10 mL de HNO_3 5% (v/v). Esse estudo foi feito usando as mesmas condições experimentais do equipamento de ICP-OES descritas na sessão 3.1 (*Materiais e Métodos*).

3.8 RESUMOS DOS PROCEDIMENTOS

No presente trabalho, quatro métodos de preparo de amostras foram avaliados visando procedimentos analíticos adequados, simples e de baixo custo (quando possível) para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo. Na Figura 7 é possível observar um fluxograma, o qual apresenta um resumo dos parâmetros experimentais avaliados e descritos nessa seção.

Figura 7 – Fluxograma dos procedimentos e parâmetros avaliados.

Métodos de preparo de amostras para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento dos métodos de preparo de amostras para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo por ICP-OES, ICP-MS, IC, ISE e titulação potenciométrica. Posteriormente, será feita uma discussão quanto as principais características dos métodos de preparo de amostras investigados.

4.1 AMOSTRAS

Na primeira etapa deste trabalho foi feita a seleção de cinco petróleos com °API na faixa de 9,5 a 28,8, os quais foram nomeados de A a E. Esta seleção foi feita com o objetivo de escolher petróleos que apresentassem diferentes características para que o desenvolvimento dos métodos de preparo de amostras propostos pudesse ser investigados.

A determinação de Ba, Ca, K, Li, Mg, Na e Sr foi feita após a decomposição dos petróleos por MAWD. A determinação de F, Cl, Br e I foi feita após a decomposição dos petróleos por MIC. Os resultados obtidos por MAWD e por MIC foram utilizados como referência para a os demais métodos de preparo de amostras desenvolvidos (MAWD-PDC, USAE, MAE e RP-DLLME). Adicionalmente, as normas ASTM D5863 e ASTM 6470 propostas para a determinação de metais e Cl, respectivamente, também foram utilizadas para o petróleo C.

4.1.1 Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos após decomposição por via úmida assistida por micro-ondas em sistema Multiwave 3000[®]

As condições experimentais do método da MAWD para a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos foram adaptadas de um trabalho prévio usado para a decomposição de petróleo médio.⁸³

Para a etapa de decomposição, aproximadamente 300 mg de petróleo foram pesados diretamente nos frascos de quartzo com o auxílio de uma seringa e, em seguida, 6 mL de HNO₃ concentrado foram adicionados sobre a amostra. Inicialmente, os frascos contendo o petróleo e o HNO₃ foram deixados abertos e em repouso durante uma hora (em temperatura ambiente) para uma etapa de pré-reação dos compostos orgânicos de menor peso molecular, evitando assim um brusco aumento de pressão durante a decomposição. O procedimento utilizado e o programa de irradiação estão descritos no item 3.4.1 (*Materiais e Métodos*). Os digeridos apresentaram aspecto límpido, sem a presença de resíduos de amostra mal decomposta. Após a coleta das soluções, a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos foi feita por ICP-OES. Os resultados para Ba, Ca, K, Li, Mg, Na e Sr nos petróleos estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos para os metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES após a MAWD (média \pm desvio padrão, n=3).

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$				
	A	B	C	D	E
Ba	< 0,17	< 0,17	1,94 \pm 0,11	0,318 \pm 0,003	< 0,17
Ca	118 \pm 10	< 2,50	1157 \pm 50	549 \pm 40	575 \pm 30
K	< 1,80	< 1,80	46,5 \pm 2,3	27,4 \pm 2,2	252 \pm 22
Li	< 0,08	< 0,08	3,27 \pm 0,14	0,236 \pm 0,019	2,86 \pm 0,24
Mg	19,7 \pm 1,8	< 0,90	99,3 \pm 4,9	143 \pm 8	949 \pm 50
Na	153 \pm 14	< 1,95	6990 \pm 350	1454 \pm 88	8343 \pm 427
Sr	3,73 \pm 0,29	< 0,25	11,4 \pm 0,5	15,4 \pm 1,3	34,4 \pm 1,8

Como pode ser observado na Tabela 6, de maneira geral, as amostras C, D e E foram as que apresentaram as maiores concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Esses resultados são esperados, uma vez que esses petróleos são oriundos de reservatórios do pré-sal. No entanto, mesmo sendo proveniente do pré-sal, as concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos no petróleo A foram inferiores quando comparadas aos petróleos C, D e E. Para o petróleo B, por sua vez, a concentração de todos os metais alcalinos e alcalino-terrosos ficou abaixo do LOQ da técnica de ICP-OES.

4.1.2 Determinação de halogênios após MIC

Especificamente para petróleo, o primeiro trabalho utilizando a MIC foi desenvolvido por Pereira *et al.*,¹² para a posterior determinação de Cl e S em três amostras de petróleos extrapesados ($^{\circ}$ API na faixa de 7,7 a 11,1). Neste trabalho foi investigado o uso de filmes de polietileno com o objetivo de formar um invólucro com a amostra, evitando a sua dispersão no suporte.¹² Posteriormente, esse método foi aplicado para petróleos mais leves ($^{\circ}$ API na faixa de 10 a 35) para a posterior determinação de metais e Cl.^{12,25} No entanto, é importante destacar que os materiais utilizados para envolvimento da amostra podem ser passíveis de contaminações, trazendo desvantagens para a determinação elementar em baixa concentração.

No presente trabalho, o procedimento da MIC foi feito com base em um trabalho anterior, o qual utilizou a MIC para a posterior determinação de Cl e S em

petróleo médio.⁸³ Cabe salientar que este procedimento se baseia na pesagem da amostra diretamente sobre um disco de papel filtro, o qual serve de suporte para a amostra. Este método apresenta algumas vantagens, pois é mais rápido e simples, ainda, pode evitar possíveis contaminações provenientes dos invólucros, até então utilizados.

Dessa forma, aproximadamente 50 mg de petróleo foram pesados diretamente em um disco de papel filtro com o auxílio de uma seringa e 6 mL de uma solução de NH_4OH 50 mmol L^{-1} foram utilizados para a absorção dos analitos após a combustão. O procedimento experimental utilizado e o programa de irradiação estão descritos no item 3.4.2 (*Materiais e Métodos*). Após o término do programa de irradiação e resfriamento dos frascos, foi feita a determinação de F por ISE e IC e Cl, Br e I por ICP-MS. Os resultados para os halogênios nos petróleos estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados obtidos para F e Cl (IC), Br e I (ICP-MS) após a decomposição dos petróleos por MIC (média \pm desvio padrão, n=3).

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$				
	A	B	C	D	E
F	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Cl	680 \pm 25	< 5	14340 \pm 820	4510 \pm 200	17200 \pm 1270
Br	< 0,50	< 0,50	6,00 \pm 0,30	6,18 \pm 0,75	52,9 \pm 2,9
I	0,924 \pm 0,083	< 0,05	1,10 \pm 0,05	3,36 \pm 0,19	4,62 \pm 0,19

De acordo com os resultados obtidos após a decomposição por MIC (Tabela 7) pode ser observado que para F todos os petróleos apresentaram concentração abaixo do LOQ empregando as técnicas de IC e ISE, respectivamente (5 e 50 $\mu\text{g g}^{-1}$). Com relação ao Cl, conforme o esperado, sua concentração foi superior às concentrações dos demais halogênios em todas as amostras utilizadas. Para Br e I, as maiores concentrações obtidas foram para a amostra E (52,9 \pm 2,9 e 4,62 \pm 0,19 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Cabe salientar que é a primeira vez que a MIC está sendo utilizada para a decomposição de petróleo para a posterior determinação de Br e I por ICP-MS. No entanto, os resultados obtidos para esses elementos foram utilizados como referência para os demais métodos propostos no presente trabalho, levando em

consideração a eficiência da MIC para a posterior determinação de Br e I em uma diversidade de amostras.^{26,57}

4.1.3 Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleos utilizando a norma ASTM D 5863

A norma ASTM D 5863 (Método A), assim como o método da MAWD, foi utilizado para obter valores de referência para os demais métodos de preparo de amostras desenvolvidos. Como a norma ASTM D 5863 propõe o uso de massas de petróleo na faixa de 0,5 a 20 g, dois experimentos foram feitos para avaliar a adequabilidade do método. O procedimento experimental utilizado está descrito no item 3.4.3 (*Materiais e Métodos*).

Inicialmente, 20 g de amostra (correspondendo à máxima massa de amostra recomendada pela norma) foram pesados diretamente em cadinhos de cerâmica e, posteriormente, foram adicionados 10 mL de H₂SO₄ concentrado. A mistura foi aquecida em uma chapa de aquecimento até a secura e o resíduo remanescente foi levado até uma mufla e aquecido até 525 °C em mufla. Entretanto, embora a taxa de aquecimento do forno mufla tenha sido lenta, ocorreu à projeção da amostra. Como ocorreram perdas significativas de amostra devido à projeção, a quantificação de metais alcalinos e alcalino-terrosos não foi feita após o término do procedimento.

Devido aos problemas relatados no experimento anterior, uma segunda avaliação foi feita com o objetivo de diminuir a massa de amostra, a fim de evitar projeções. Dessa forma, aproximadamente 0,5 g de amostra foram pesados nos mesmos cadinhos de cerâmica e 0,25 mL de H₂SO₄ concentrado foi adicionado, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Após o procedimento, foi possível observar que não ocorreu a projeção da amostra no interior do forno mufla. No entanto, durante a etapa de determinação, foram observados valores de brancos muito elevados e não reprodutíveis, os quais comprometeram a determinação dos elementos. Além disso, foi observado que o desvio padrão relativo (RSD) foi maior do que 50% entre as replicatas para a maioria dos analitos. Possivelmente, estes resultados são provenientes da contaminação cruzada gerada por fuligem durante a combustão da amostra e/ou possíveis contaminações provenientes dos cadinhos e do interior do forno mufla.

Com base nos resultados, usando as condições experimentais supracitadas, a norma ASTM 5863 mostrou-se inadequada para a decomposição de petróleo visando a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Dessa forma, é importante salientar que mesmo sendo uma norma oficial, este procedimento é suscetível a erros. Adicionalmente, uma investigação criteriosa no procedimento deve ser considerada, levando em conta os elementos a serem determinados.

4.1.4 Determinação de Cl em petróleos utilizando a norma ASTM D 6470

A norma ASTM D 6470¹⁸ foi utilizada para a decomposição de petróleo C visando a posterior determinação de Cl. Dessa forma, aproximadamente 40 g de petróleo foram pesados diretamente em um balão volumétrico e 40 mL de xileno, 25 mL de isopropanol e 15 mL de acetona foram adicionados. A determinação de Cl foi feita por titulação potenciométrica resultando em $14650 \pm 550 \mu\text{g g}^{-1}$, o que correspondeu a uma concordância de 102% (teste *t*-student 95% de confiança) quando comparada com o resultado por MIC ($14340 \pm 820 \mu\text{g g}^{-1}$).

No entanto, a norma ASTM D 6470 apresenta algumas desvantagens, pois é um método moroso, possui baixa frequência analítica e utiliza grandes quantidades de solventes (tóxicos). Adicionalmente, esta norma é proposta apenas para a determinação de Cl, não abrangendo os demais halogênios.

4.2 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS AVALIADOS PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIOS EM PETRÓLEO

A partir dos resultados obtidos para metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios, a amostra "C" foi escolhida para o desenvolvimento dos métodos de preparo de amostras propostos no presente trabalho (MAWD-PDC, USAE, MAE e RP-DLLME). A escolha dessa amostra foi feita levando em consideração os analitos presentes na amostra, sendo que a concentração de todos os elementos (com exceção do F) estava acima dos LOQs das técnicas utilizadas para a determinação (ICP-MS e ICP-OES).

Os métodos de preparo de amostras desenvolvidos no presente trabalho foram feitos considerando a complexidade do petróleo, aliada às peculiaridades existentes em cada método, para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios. Neste sentido, buscou-se o desenvolvimento de metodologias que permitissem a determinação desses elementos em baixa concentração, que fossem simples, rápidos, e com baixo custo, sempre que possível.

4.2.1 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas usando uma cavidade de digestão pressurizada

Como sabido, o preparo de amostras de petróleo (para a posterior determinação de metais) pode ser feito por decomposição utilizando ácidos concentrados e em sistema fechado.²⁷ No entanto, o método da MAWD em sistema Multiwave 3000[®] apresenta algumas desvantagens, principalmente relacionado à massa limitada de amostra, geralmente, em torno de 500 mg (petróleo pesado e extrapesado). Ainda, no caso de petróleos mais leves, a massa de petróleo a ser decomposta pode ser ainda menor devido à volatilização das frações mais leves da amostra, as quais podem causar um aumento repentino de pressão durante a decomposição, causando projeções ou, até mesmo, explosões.^{25,27} Essa limitação pode ocorrer devido às condições máximas de temperatura e pressão permitidas pelo sistema (280 °C e 80 bar, respectivamente).⁸⁷

Considerando os aspectos mencionados anteriormente, um sistema de micro-ondas recentemente desenvolvido foi utilizado neste trabalho (Multiwave 7000[®], pressurized digestion cavity, Anton Paar). Basicamente, este sistema possui uma cavidade de reação similar ao sistema Ultrawave[®] (Milestone), onde é posicionado um rotor contendo os frascos com amostra. Esta câmara é então fechada, pressurizada com um gás inerte (geralmente Ar) e submetida ao aquecimento pela aplicação de radiação micro-ondas.⁴⁶ O procedimento experimental utilizado está descrito no item 3.5.1 (*Materiais e Métodos*). Esse sistema pode ser considerado o “estado da arte” para o preparo de amostras devido à possibilidade do uso de temperatura e pressão operacionais de até 300 °C e 190 bar, respectivamente, o que permite a decomposição de elevadas massas de amostra. Adicionalmente, esse sistema permite, quando necessário, a agitação mecânica da amostra, através da

inserção de barras magnéticas no interior do frasco contendo a amostra e a solução de digestão, durante o aquecimento.

O método da MAWD-PDC em sistema Multiwave 7000[®] foi investigada para a decomposição de petróleo e posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES. Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi o desenvolvimento de um método de decomposição de petróleo que pudesse decompor massas relativamente elevadas de amostra, com mínimos teores de carbono em solução e com baixa acidez residual, de modo que possíveis interferências pudessem ser minimizadas e/ou evitadas durante a etapa de determinação dos elementos. Adicionalmente, o método proposto deveria estabelecer condições eficientes de decomposição para petróleos com diferentes °API, atendendo as amostras utilizadas neste estudo. É importante mencionar que, até então, não foram encontrados trabalhos na literatura usando o método da MAWD-PDC para a decomposição de petróleo.

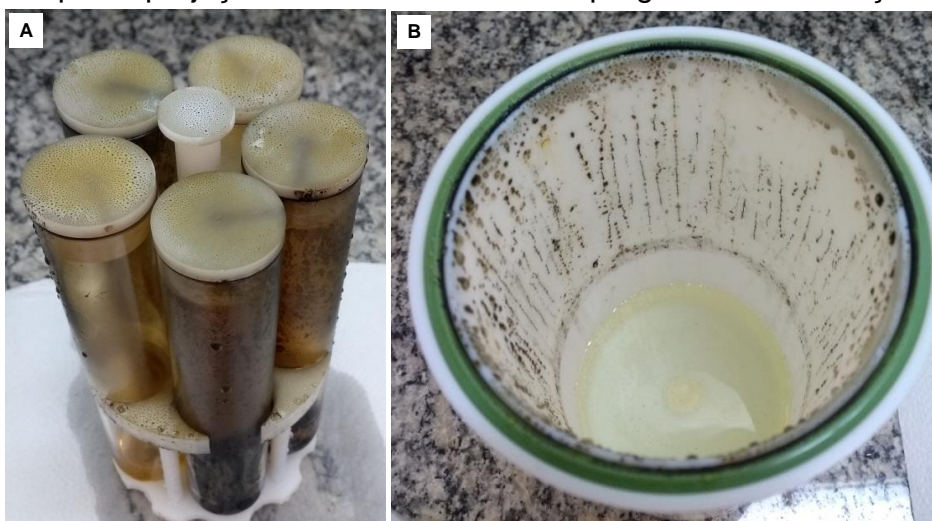
Inicialmente, foi avaliado o programa de irradiação seguindo as recomendações estabelecidas pelo fabricante do forno micro-ondas para a digestão de petróleo: *i*) 30 min a 250 °C (rampa de 30 min) e *ii*) 30 min até 45 °C (resfriamento).⁸⁸ No entanto, foram observadas projeções da amostra durante o aquecimento (em 16 min, aproximadamente), e por isso, alguns estudos foram feitos para resolver este problema: *i*) uso de agitação mecânica durante a etapa de decomposição, *ii*) pressurização inicial do sistema usando 70 bar e *iii*) avaliação de rampas de aquecimento mais lentas.

Após as avaliações previamente descritas e a escolha do programa de irradiação, outros parâmetros experimentais foram avaliados: *i*) massa de petróleo (0,5 a 1,2 g), *ii*) volume de solução de decomposição (6, 8 ou 10 mL de HNO₃ concentrado), *iii*) temperatura máxima (220, 250 e 270 °C) e *iv*) tempo de irradiação micro-ondas (5, 10, 15 e 20 min) na temperatura otimizada. Cabe destacar que a otimização do método da MAWD-PDC foi feita usando um conjunto contendo 5 frascos de quartzo com volume interno de 80 mL. No entanto, com o intuito de aumentar a frequência analítica do método, uma avaliação da massa de amostra a ser digerida também foi feita usando um conjunto contendo 18 frascos de quartzo com volume interno de 18 mL. A eficiência de digestão foi avaliada através da determinação do teor de carbono em solução e da acidez residual após a digestão.

4.2.1.1 Investigação do programa de irradiação recomendado pelo fabricante do equipamento Multiwave 7000[®]

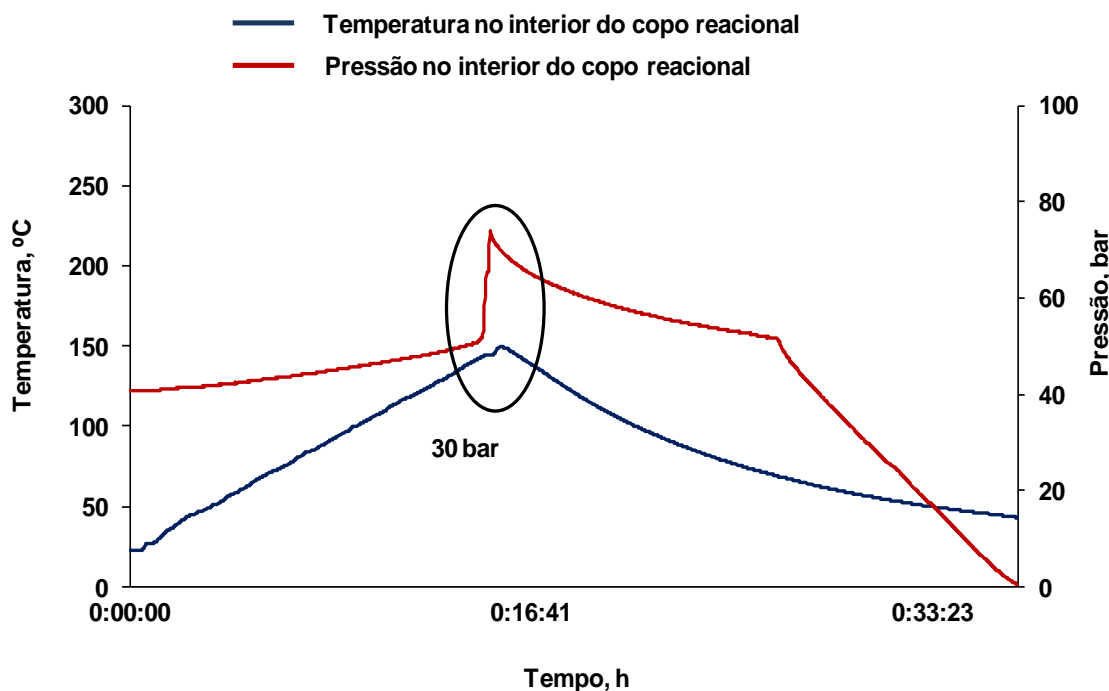
Inicialmente, foi avaliado o desempenho do programa de irradiação recomendado pelo fabricante do sistema Multiwave 7000[®] para a digestão de petróleo: *i*) 30 min a 250 °C (rampa de 30 min), *ii*) 30 min até 45 °C (resfriamento). Para isso, foi utilizado 0,5 g de petróleo e 6 mL de HNO₃ concentrado. Os frascos foram fechados, alocados no rotor e o mesmo foi inserido em um copo reacional de PTFE, o qual estava preenchido com uma solução composta por 150 mL de água e 5 mL de HNO₃ concentrado, conforme recomendações do fabricante.⁸⁸ No entanto, após a aplicação do programa de irradiação, foi possível observar que ocorreram projeções da amostra, conforme pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – A) Vista superior do rotor contendo os frascos de quartzo utilizado para a MAWD-PDC após a decomposição de massas maiores do que 0,5 g de petróleo com 6 mL de HNO₃ concentrado usando o programa de irradiação recomendado pelo fabricante e B) Vista do copo reacional após a projeção da amostra durante o programa de irradiação.



A projeção observada, conforme mostrado na Figura 8, pode ser relacionada à alta cinética de reação de compostos orgânicos de baixo peso molecular, causando um aumento de pressão repentina no sistema. Na Figura 9, está mostrado o perfil do programa de irradiação durante a projeção do petróleo. Cabe salientar que o programa de irradiação foi interrompido para evitar danos que poderiam ocorrer às partes do equipamento.

Figura 9 - Perfil do programa de irradiação utilizado para a decomposição de petróleo utilizando o sistema Multiwave 7000[®]. Condições: 5 frascos de quartzo (volume interno de 80 mL cada), 0,5 g de petróleo, 6 mL de HNO₃ concentrado, 270 °C, 30 min e 40 bar de pressão inicial.



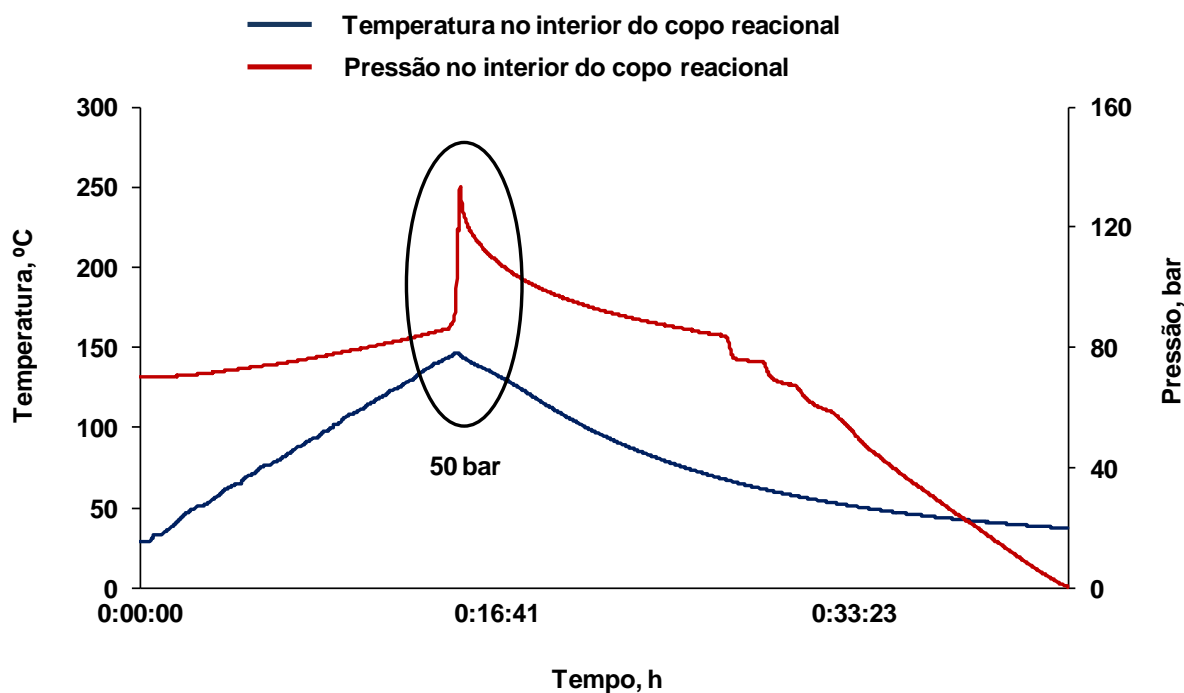
De acordo com o perfil obtido na digestão do petróleo C empregando o programa de irradiação recomendado pelo fabricante (Figura 9), foi observado um incremento de pressão de, aproximadamente, 30 bar. O início desse incremento de pressão ocorreu em, aproximadamente, 140 °C, causando a projeção da amostra. Cabe ressaltar que este mesmo comportamento foi observado para o petróleo A, o qual possui um °API próximo do petróleo C (°API 28,8 e 22,6, respectivamente).

Com o intuito de contornar este problema, duas investigações foram feitas utilizando o mesmo programa de irradiação inicialmente aplicado. Primeiramente, foi feito o uso de agitação mecânica durante a etapa de decomposição do petróleo. Dessa maneira, o objetivo foi aumentar o contato da amostra com o HNO₃ e acelerar o processo de decomposição das frações mais leves do petróleo diminuindo assim, o aumento brusco de pressão no sistema. No entanto, também foi observado um incremento de pressão e a projeção da amostra quando a temperatura no interior do copo reacional alcançou, aproximadamente, 140 °C.

Adicionalmente, foi investigada a pressurização inicial do sistema utilizando 70 bar de Ar (geralmente a pressão recomendada é de 40 bar) com o objetivo de

evitar a projeção da amostra. Na Figura 10, está mostrado o perfil do programa de irradiação usando 70 bar de pressão inicial.

Figura 10 – Perfil do programa de irradiação utilizado para a decomposição de petróleo utilizando o sistema Multiwave 7000[®]. Condições: 5 frascos de quartzo (volume interno de 80 mL cada), 0,5 g de petróleo, 6 mL de HNO₃ concentrado, 270 °C, 30 min e 70 bar de pressão inicial.



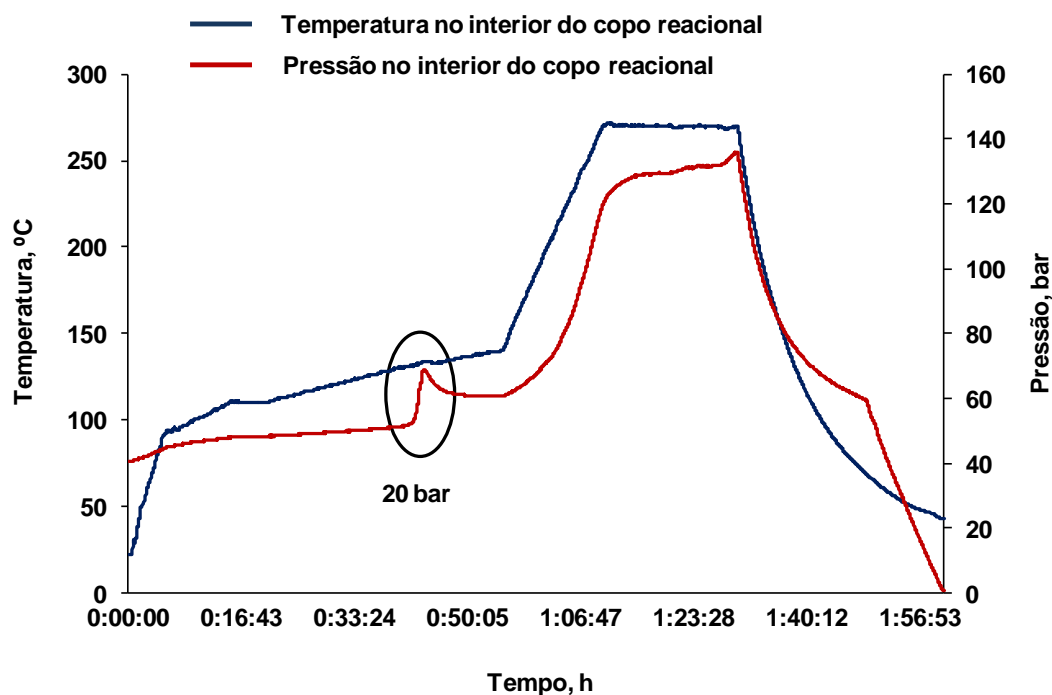
De acordo com o perfil mostrado na Figura 10, foi possível observar uma variação de pressão de, aproximadamente, 50 bar durante o programa de irradiação (pressão de 120 bar atingida em 5 s). Esse aumento de pressão representa um acréscimo de 20 bar em relação à pressurização inicial feita com 40 bar (cujo incremento de pressão foi de 30 bar). Além disso, foi observada a projeção do petróleo, assim como para as demais avaliações feitas. É importante salientar que com esse aumento brusco de pressão, alguns problemas poderiam ocorrer, como danos ao sistema ou explosões. Dessa forma, experimentos com a pressurização inicial superior a 40 bar não foram repetidos, a fim de evitar esses possíveis problemas.

4.2.1.2 Avaliação do programa de irradiação

Tendo em vista as projeções do petróleo durante o aquecimento quando utilizado o programa de irradiação recomendado pelo fabricante do forno micro-ondas para os petróleos A e C, foram avaliados outros dois programas de irradiação. O objetivo dessa avaliação foi investigar o uso de rampas mais lentas, a fim de promover a decomposição das frações mais voláteis da amostra antes da temperatura no frasco reacional chegar a 140 °C, evitando assim, a projeção da mesma. Primeiramente, o seguinte programa de irradiação foi aplicado: *i*) 5 min até 90 °C; *ii*) 10 min até 110 °C (permanência por 5 min); *iii*) 10 min até 120 °C; *iv*) 10 min até 130 °C; *v*) 20 min até 250 °C (permanência por 15 min) e *vi*) 20 min até 45 °C. Este programa foi usado de acordo com um trabalho reportado para amostras de petróleo usando o método da MAWD-SRC.⁸⁴

Embora o programa de irradiação tenha sido feito utilizando várias etapas, com rampas de aquecimento mais lentas, também foi observada a projeção da amostra. No entanto, essa projeção foi bem menor do que comparada às projeções observadas quando o programa de irradiação recomendado pelo fabricante do forno micro-ondas foi usado. Dessa forma, foi investigado um segundo programa de irradiação ainda mais lento, adicionando uma rampa de 15 min na faixa de temperatura de 130 a 140 °C, momento em que era observada a projeção da amostra. O programa de irradiação completo está descrito a seguir: *i*) 5 min até 90 °C; *ii*) 10 min até 110 °C; *iii*) 10 min até 120 °C; *iv*) 10 min até 130 °C; *v*) 15 min até 140 °C; *vi*) 15 min até 270 °C (permanência por 20 min) e *vii*) 20 min até 45 °C. Na Figura 11, está mostrado o perfil completo do programa de irradiação durante a decomposição do petróleo.

Figura 11 – Perfil do programa de irradiação utilizado para a decomposição de petróleo utilizando o sistema Multiwave 7000[®]. Condições: 5 frascos de quartzo (volume interno de 80 mL cada), 0,5 g de petróleo, 6 mL de HNO₃ concentrado, 270 °C, 20 min e 40 bar de pressurização inicial.



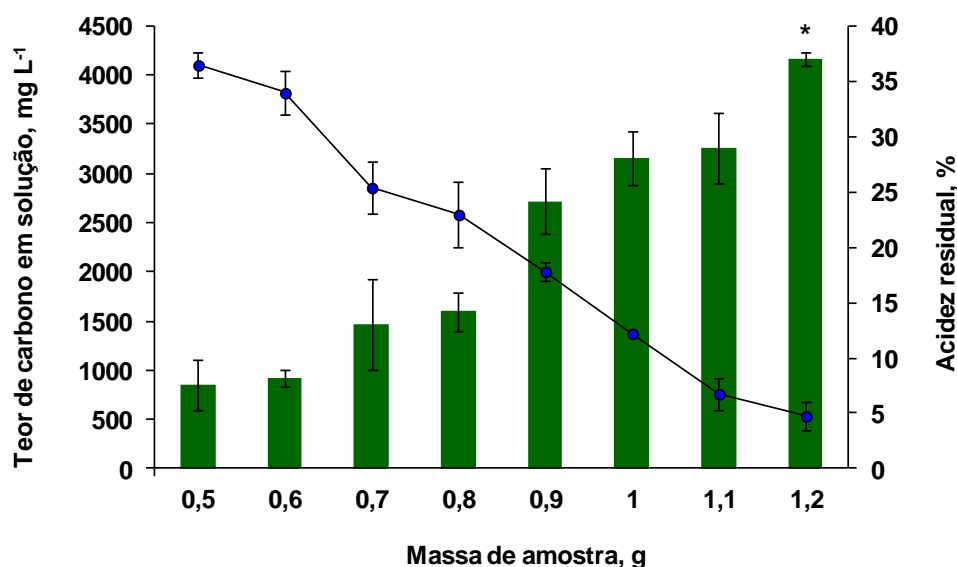
Como pode ser observada no perfil apresentado na Figura 11, a variação da pressão durante o programa de irradiação foi de 20 bar na temperatura de, aproximadamente, 120 °C, em 40 min de irradiação. Usando essas condições experimentais, após o fim do procedimento, não foi observada a projeção da amostra. Dessa forma, esse programa de irradiação mostrou-se adequado para a decomposição de petróleo e subsequentes estudos foram feitos para a otimização do método proposto.

4.2.1.3 Avaliação da massa de amostra

Levando em consideração que a eficiência dos métodos de digestão está diretamente relacionada com a massa de amostra utilizada nos métodos de preparo de amostras, o objetivo do presente estudo foi avaliar a massa máxima de amostra que seria possível digerir utilizando o método da MAWD-PDC. É importante ressaltar que quanto maior a massa de amostra digerida, menores LOQs podem ser obtidos, permitindo assim, a determinação dos elementos em concentrações mais baixas.

Neste contexto, foi avaliado o uso de massas de petróleo de 0,5 a 1,2 g usando 6 mL de HNO₃ concentrado. Para o estudo da massa de petróleo a ser decomposta, bem como para os demais parâmetros avaliados, foi usado o programa de irradiação previamente otimizado: *i)* 5 min até 90 °C; *ii)* 10 min até 110 °C; *iii)* 10 min até 120 °C; *iv)* 10 min até 130 °C; *v)* 15 min até 140 °C; *vi)* 15 min até 270 °C (permanência por 20 min) and *vii)* 20 min até 45 °C. A eficiência de decomposição do petróleo foi avaliada com base nos teores de carbono em solução e da acidez residual. Os resultados obtidos para cada massa de petróleo estão mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Concentração de carbono (barras) e acidez residual (linha) presente nos digeridos obtidos após a MAWD-PDC usando massas de petróleo na faixa de 0,5 a 1,2 g. Condições: 6 mL de HNO₃ concentrado, 270 °C e 20 min na temperatura máxima. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.

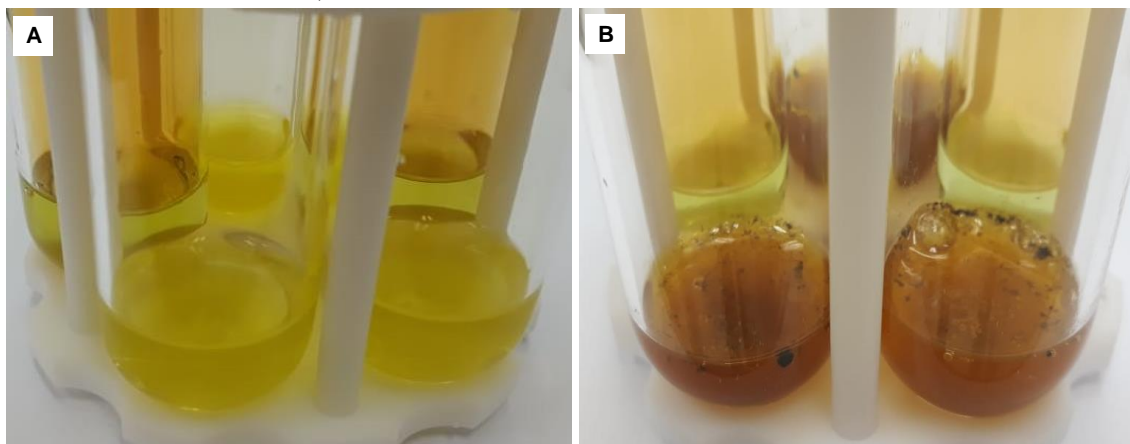


*Decomposição incompleta.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 12, é possível observar que, conforme o esperado, o teor de carbono em solução aumentou com o aumento da massa de petróleo digerida (850 ± 250 a > 4200 mg L⁻¹ usando 0,5 a 1,2 g de petróleo, respectivamente). Por outro lado, a acidez residual diminuiu com o aumento da massa de petróleo (de 36 a 5%, usando de 0,5 a 1,2 g, respectivamente). Esse resultado era esperado, uma vez que mais ácido é necessário para a decomposição, a medida que a quantidade de amostra a ser digerida aumenta. Com o

aumento da massa de petróleo, o volume de HNO_3 utilizado foi insuficiente para a decomposição de 1,2 g de petróleo, como está mostrado na Figura 13.

Figura 13 – (A) Aspecto dos digeridos do petróleo “C” após MAWD-PDC usando 1,1 g de petróleo e (B) 1,2 g de petróleo. Condições: 6 mL de HNO_3 concentrado, 270 °C e 20 min em 270 °C.



Conforme pode ser observado na Figura 13A, massas de petróleo de até 1,1 g foram eficientemente digeridas e soluções límpidas e sem resíduos foram obtidas. Por outro lado, aplicando as mesmas condições experimentais para 1,2 g de petróleo, as soluções resultantes apresentaram um aspecto escuro e com resíduos em suspensão provenientes da matriz (Figura 10B).

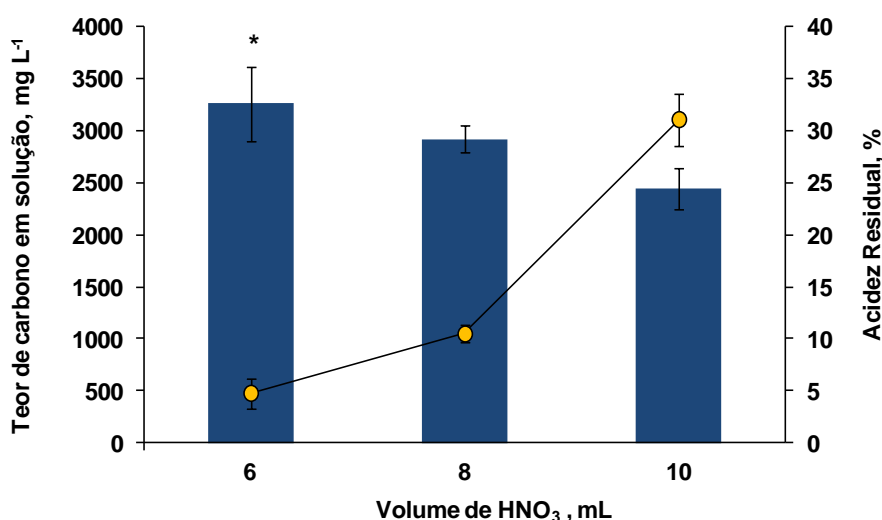
Um ponto importante a ser destacado é que a decomposição de 1,1 g de petróleo (Figura 13A) já é um bom resultado considerando as dificuldades existentes para a completa decomposição deste tipo de matriz, e também, levando em consideração o °API do petróleo (22,6). No entanto, como não foi possível a decomposição de 1,2 g de petróleo nas condições experimentais previamente investigadas e considerando a potencialidade do método proposto, foi feito um estudo do volume de HNO_3 concentrado com o intuito de melhorar o desempenho do método da MAWD-PDC usando massas de amostra mais elevadas.

4.2.1.4 Avaliação do volume de solução digestora

Levando em conta a complexidade do petróleo devido à presença de compostos de carbono estáveis (como as resinas e os asfaltenos), é bem conhecido que a eficiência de digestão pode depender do tipo e do volume da solução

digestora usada.^{23,27} Dessa forma, considerando a decomposição incompleta e a baixa acidez residual (5%) encontrada quando 1,2 g de petróleo foram digeridos usando 6 mL de HNO₃, maiores quantidades de ácido (8 e 10 mL) foram avaliadas com o objetivo de melhorar a eficiência de decomposição de 1,2 g de petróleo. Os resultados para o teor de carbono em solução e acidez residual nos digeridos estão mostrados na Figura 14.

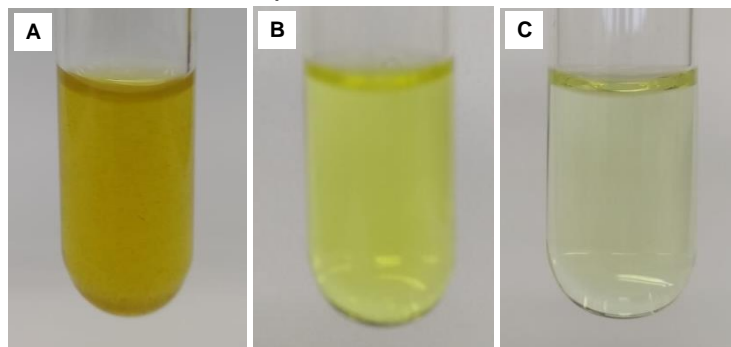
Figura 14 – Concentração de carbono (barras) e acidez residual (linha) presente nos digeridos obtidos após a MAWD-PDC usando 6, 8 e 10 mL de HNO₃ concentrado. Condições: 1,2 g de petróleo, 270 °C e 20 min em 270°C. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.



*Decomposição incompleta.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 14, é possível observar que o aumento do volume de HNO₃ melhorou a decomposição de 1,2 g de petróleo. O teor de carbono em solução diminuiu significativamente, correspondendo a uma redução de 16% e 28% usando 8 e 10 mL de HNO₃, respectivamente, quando comparado com a condição usando 6 mL de HNO₃. Além disso, não foram observados resíduos sólidos em suspensão nos digeridos. Na figura 15 está mostrado o aspecto dos digeridos usando 6, 8 e 10 mL de HNO₃ após a decomposição de 1,2 g de petróleo por MAWD-PDC.

Figura 15 – Aspecto dos digeridos de petróleo obtidos após MAWD-PDC usando (A) 6, (B) 8 e (C) 10 mL de HNO₃ concentrado. Condições: 1,2 g de petróleo, 270 °C e 20 min na temperatura máxima.



É importante salientar que, usando 8 ou 10 mL de HNO₃ (Figura 15B e 15C), o aspecto visual dos digeridos é similar com aquele obtido na Figura 13A (solução limpa e sem resíduos). Por outro lado, e como esperado, a acidez residual obtida nos digeridos usando 8 e 10 mL de HNO₃ foi maior ($10,5 \pm 0,8$ e $31,1 \pm 2,5\%$, respectivamente) quando comparados com a acidez residual nos digeridos após a decomposição de 1,2 g de petróleo usando 6 mL de HNO₃ (5%). Considerando a alta acidez residual usando 10 mL de HNO₃, 8 mL de HNO₃ foram selecionados como a melhor condição para eficiente decomposição de 1,2 g de petróleo. Massas maiores do que 1,2 g de petróleo não foram avaliadas a fim de evitar problemas com o equipamento e garantir condições seguras de trabalho.

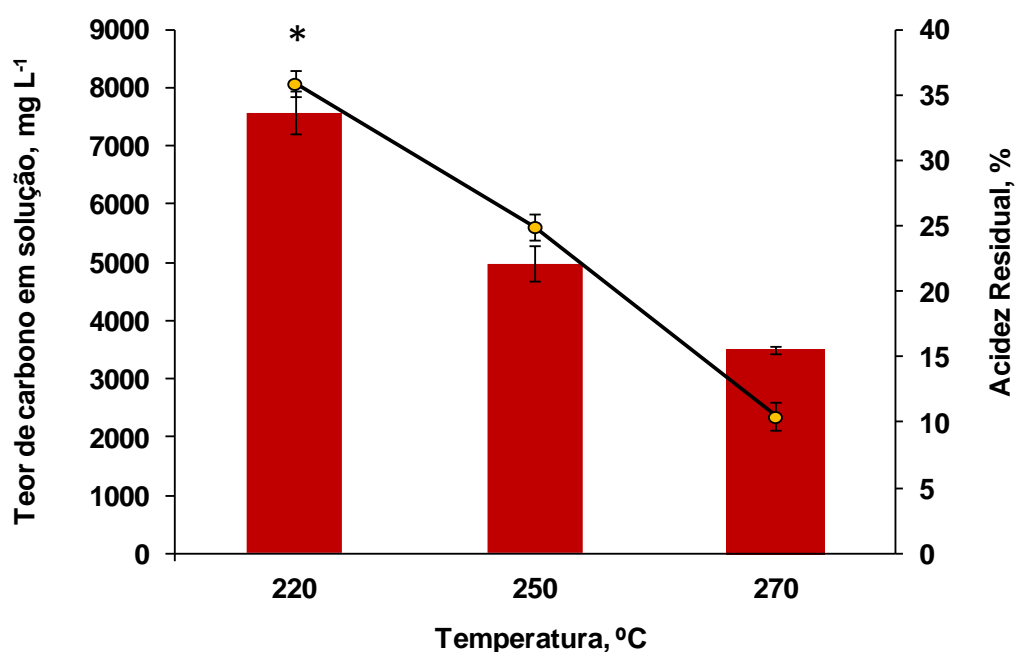
4.2.1.5 Avaliação da temperatura máxima de digestão

Foi feito um estudo da máxima temperatura durante a digestão para verificar se seria possível a decomposição de 1,2 g de petróleo em temperaturas menores que 270 °C e fazer uma comparação com outros sistemas de decomposição que permitem o uso de temperaturas menores, como por exemplo, o Multiwave 3000[®]. Nesse sistema, a temperatura máxima durante a digestão permanece na faixa de 220 °C, sendo limitada pela pressão máxima permitida pelo sistema (80 bar).

Embora a temperatura máxima do sistema Multiwave 7000[®] possa chegar até 300 °C, a temperatura máxima foi fixada em 270 °C, seguindo recomendações, previamente estabelecidas pelo fabricante, para períodos longos de irradiação. Dessa forma, a temperatura máxima de decomposição foi fixada em 220, 250 e 270

°C. Na Figura 16 é possível observar o teor de carbono em solução e a acidez residual nos digeridos após a avaliação da temperatura para a decomposição de petróleo.

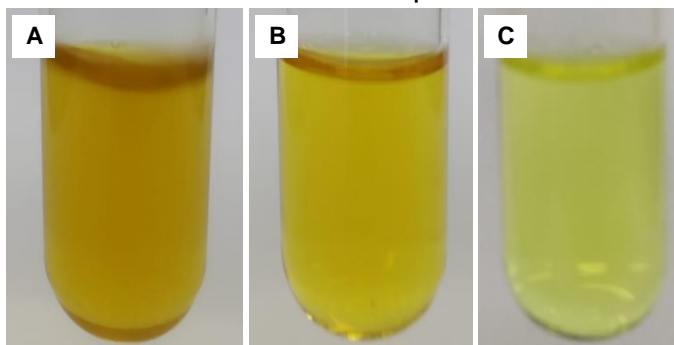
Figura 16 – Concentração de carbono (barras) e acidez residual (linha) presente nos digeridos obtidos após a MAWD-PDC usando 220, 250 e 270 °C Condições: 1,2 g de petróleo, 8 mL de HNO₃ concentrado e 20 min em cada temperatura. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.



*Decomposição incompleta.

Como pode ser observado na Figura 16, aplicando 220, 250 e 270 °C como temperatura máxima durante a decomposição do petróleo, o teor de carbono em solução variou de cerca de > 7600 a 3500 mg L⁻¹, respectivamente. Na figura 17 está mostrado o aspecto dos digeridos usando 220, 250 e 270 °C como máxima temperatura para a decomposição de 1,2 g de petróleo por MAWD-PDC.

Figura 17 – Aspecto dos digeridos de petróleo obtidos após MAWD-PDC usando (A) 220, (B) 250 e (C) 270 °C. Condições: 1,2 g de petróleo, 8 mL de HNO₃ concentrado e 20 min em cada temperatura.



O aumento da temperatura (270 °C) resultou em uma redução de, aproximadamente, 50% do teor de carbono em solução, comparando a temperatura de 220 °C (onde não ocorreu a decomposição completa do petróleo). O aumento da temperatura interna dos frascos causa uma elevação na pressão, resultando no aumento da temperatura de ebulição do HNO₃ e no potencial de oxidação da matéria orgânica e, conseqüentemente, aumenta a eficiência de decomposição da amostra.^{18,19}

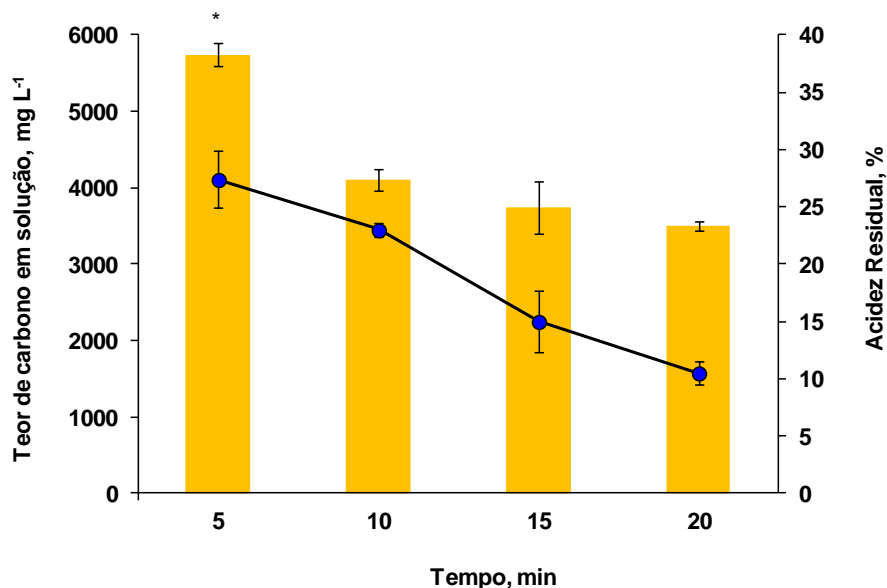
Como também pode ser observado na Figura 16, a acidez residual foi de $35,9 \pm 3,0$, $25,0 \pm 3,7$ e $10,5 \pm 1,0$ para 220, 250 e 270 °C, respectivamente. A acidez residual também diminui com o aumento da temperatura, pois assim como o carbono em solução, o aumento do poder oxidante do ácido com o aumento da temperatura faz com que este seja mais consumido, resultando na diminuição de sua concentração em solução.²⁰

Levando em consideração o baixo teor de carbono em solução, bem como a baixa acidez residual, a temperatura de 270 °C foi mantida como a melhor condição para a decomposição eficiente de 1,2 g de petróleo. Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos que mencionam as vantagens do uso de elevada temperatura para a decomposição de petróleo, devido a complexidade desse tipo de matriz.²³ Ainda, ficou evidenciado que não seria possível a decomposição de 1,2 g de petróleo em outros sistemas de decomposição em que as condições máximas de operação fossem menores do que 270 °C e 160 bar, respectivamente.

4.2.1.6 Avaliação do tempo

A avaliação do tempo é um importante parâmetro experimental a ser investigado com o objetivo de obter uma decomposição eficiente, assegurando baixo teor de carbono e baixa e acidez residual nos digeridos, em menor tempo de processamento possível. Além disso, o tempo deve ser considerado um aspecto importante para análises de rotina. Desta forma, 5, 10, 15 e 20 min foram avaliados para a decomposição de petróleo pela mudança de tempo de permanência na sexta etapa de programa de irradiação (270 °C). Para verificar este parâmetro, os experimentos foram feitos usando as condições previamente otimizadas: 1,2 g de petróleo, 8 mL de HNO₃ concentrado e 270 °C. Na Figura 18 é possível observar o teor de carbono em solução e a acidez residual obtida após a variação do tempo para a decomposição de petróleo.

Figura 18 – Concentração de carbono (barras) e acidez residual (linha) presente nos digeridos obtidos após a MAWD-PDC usando 5, 10, 15 e 20 min na temperatura máxima de decomposição. Condições: 1,2 g de petróleo, 8 mL de HNO₃ concentrado e 270 °C. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.



*Decomposição incompleta.

De acordo com os resultados obtidos (Figura 18), foi possível observar que, como o esperado, usando 5 min de permanência em 270 °C foram obtidos valores mais elevados de carbono e acidez residual nos digeridos (5800 ± 300 e 28 ± 4%,

respectivamente). Além disso, a decomposição do petróleo foi incompleta e foram obtidas soluções contendo amostra em suspensão. Por outro lado, usando 10, 15 e 20 min de permanência, o teor de carbono em solução nos digeridos finais foram similares, permanecendo na faixa de 4050 ± 100 a 3500 ± 70 mg L⁻¹. Por outro lado, a acidez residual, variou de $10,5 \pm 1,0$ (20 min) a $23 \pm 3\%$ (5 min).

No presente trabalho, o tempo de 15 min de permanência na máxima temperatura (270 °C) foi suficiente para a completa decomposição do petróleo C, fornecendo digeridos límpidos, com baixo teor de carbono em solução e baixa acidez residual. No entanto, é importante enfatizar que, devido à complexidade da amostra, o tempo requerido para uma decomposição eficiente pode variar muito, dependendo das características intrínsecas a cada tipo de petróleo.

Desta forma, foi feito um estudo para verificar a eficiência de decomposição de um petróleo mais denso. Assim, a amostra de petróleo D (°API 15,34) foi escolhida e as mesmas condições experimentais utilizadas para a decomposição do petróleo C foram aplicadas. Neste caso, resíduos remanescentes da matriz foram observados utilizando tempos menores do que 15 min de permanência em 270 °C. Ainda, utilizando 15 min permanência, o teor de carbono em solução foi de aproximadamente 5000 mg L⁻¹. No entanto, quando a decomposição foi feita usando 20 min de permanência, o teor de carbono diminuiu para, aproximadamente, 3000 mg L⁻¹. Esse resultado está de acordo com informações encontradas na literatura, uma vez que a proporção de cadeias carbônicas de maior peso molecular se encontram em petróleos mais pesados (óleo mais denso), sendo necessário maior tempo para a decomposição.²³

Levando em consideração a investigação do tempo de permanência de decomposição em 270 °C e com o objetivo de propor um método eficiente sob as mesmas condições experimentais para diferentes tipos de petróleos, no presente trabalho, o tempo de 20 min foi selecionado para o desenvolvimento do método.

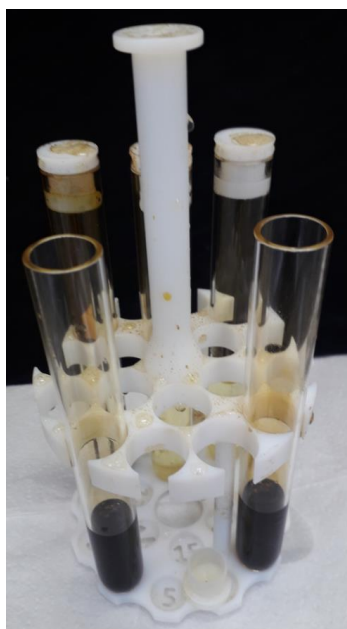
4.2.1.7 Avaliação da massa de amostra usando frascos de quartzo de 18 mL de volume interno

Adicionalmente, um estudo foi feito a fim de avaliar a eficiência de decomposição de petróleo usando frascos com 18 mL de volume interno, os quais

também são disponibilizados pelo fabricante do sistema Multiwave 7000[®]. Esse estudo foi feito com o objetivo de aumentar a frequência analítica do método previamente otimizado (1,2 g, utilizando 5 frascos com volume interno de 80 mL). Inicialmente, massas de 0,1 a 0,4 g de petróleo e 6 mL de HNO₃ concentrado foram usados e o programa de irradiação micro-ondas utilizado foi o mesmo programa otimizado para frascos de quartzo de 80 mL de volume interno: *i*) 5 min até 90 °C; *ii*) 10 min até 110 °C; *iii*) 10 min até 120 °C; *iv*) 10 min até 130 °C; *v*) 15 min até 140 °C; *vi*) 15 min até 270 °C (permanência por 20 min) e *vii*) 20 min até 45 °C.

Assim, usando até 400 mg, o petróleo foi eficientemente digerido e soluções com aspecto límpido e com baixo teor de carbono ($< 244 \pm 20 \text{ mg L}^{-1}$) foram obtidas. Por outro lado, usando 0,5 g foi observada a projeção da amostra durante o programa de irradiação, conforme pode ser observado na Figura 19. Cabe salientar que o programa foi interrompido para evitar outros problemas que poderiam ocorrer às partes do equipamento.

Figura 19 – Vista do rotor contendo os frascos de quartzo (volume interno de 18 mL) utilizado na MAWD-PDC após a decomposição de 0,5 g do petróleo com 6 mL de HNO₃ concentrado.



Possivelmente, essa projeção ocorreu devido à elevada geração de vapores provenientes da rápida decomposição das frações mais leves do petróleo associada ao pequeno volume interno dos frascos. Desta forma, a massa de amostra foi um parâmetro limitante usando os frascos com volume interno de 18 mL.

4.2.1.8 Avaliação da exatidão do método

A avaliação da exatidão do método da MAWD-PDC foi feita a partir do uso de um CRM de óleo combustível residual (NIST 1634c). Os experimentos foram feitos utilizando os parâmetros experimentais otimizados: 5 frascos contendo 80 mL de volume interno, 1,2 g do NIST 1634c, 8 mL de HNO₃ concentrado e 20 min de permanência em 270 °C. A determinação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos foi feita por ICP-OES e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados obtidos para a decomposição do CRM NIST 1634c por MAWD-PDC e determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES (média ± desvio padrão, n=3).

Analitos	NIST 1634c		Concordância, %
	Valor de referência	Valor encontrado	
Ba	1,8 ^a	1,73 ± 0,02	96
Ca	ni	nd	-
K	ni	nd	-
Mg	ni	nd	-
Na	38 ^a	35,7 ± 3,5	94
Ni	17,54 ± 0,21	18,0 ± 0,5	103
Sr	ni	nd	-
V	28,19 ± 0,40	29,1 ± 2,0	103

^avalores informados

ni: não informado

nd: não determinado

De acordo com a Tabela 8, após a decomposição do NIST 1634c por MAWD-PDC, as concordâncias obtidas foram de 96 e 94% para Ba e Na, respectivamente. Adicionalmente, Ni e V também foram determinados, uma vez que estes elementos estavam presentes no CRM (com concentração informada) e não foram observadas diferenças significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos após a decomposição do CRM NIST 1634c e os valores certificados.

4.2.1.9 Determinação de metais e Cl após a MAWD-PDC

A decomposição de amostras utilizando ácidos concentrados é amplamente utilizada para a posterior determinação de metais. No entanto, o uso de ácidos concentrados durante os métodos de preparo de amostras não é recomendado para a determinação de halogênios, uma vez que estes podem ser facilmente perdidos pela formação de espécies voláteis. Adicionalmente, com relação ao I, por exemplo, é reportado na literatura que soluções ácidas podem causar efeito memória devido à formação de vapores na câmara de nebulização, quando técnicas baseadas em plasma são usadas.^{26,28}

No presente trabalho, após a decomposição por MAWD-PDC do petróleo C usando as condições experimentais previamente otimizadas (1,2 g, 8 mL de HNO₃ concentrado e 20 min de permanência em 270 °C), foi feita a determinação de Cl por ICP-MS. Previamente a determinação, as amostras foram convenientemente neutralizadas com uma solução de NH₃. De acordo com os resultados obtidos, foi observada uma recuperação de 48% de Cl, quando comparado com os valores de referência obtidos utilizando a MIC. Desta forma, como o esperado, a MAWD-PDC usando ácido concentrado não foi considerada eficiente para a decomposição de petróleo visando a posterior determinação de Cl.

4.2.1.10 Avaliação do efeito do teor de carbono na determinação de elementos alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES após MAWD-PDC

A técnica de ICP-OES é amplamente utilizada para a determinação de metais devido a sua capacidade multielementar e LOQs relativamente baixos. No entanto, é importante salientar que cuidados especiais devem ser tomados com digeridos/extratos que contenham elevado teor de carbono, pois interferências podem ocorrer na determinação de alguns elementos. Além disso, o carbono pode causar depósitos e entupimentos nos sistemas de introdução das amostras, além de ocorrer mudanças físicas no transporte da solução e na formação do aerossol. Ainda, a presença de carbono pode modificar a distribuição de alguns elementos no plasma e, no caso da técnica de ICP-OES, reduzir a intensidade de algumas linhas de emissão.^{77,78}

O estudo de interferência de carbono na determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES foi baseado em um trabalho prévio, o qual avaliou a interferência de carbono na determinação de F por ISE a partir de extratos de plantas.⁸⁹ No entanto, é importante mencionar que esse tipo de estudo não foi encontrado para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES em digeridos de petróleo. Desta forma, para os estudos de interferência após a MAWD-PDC, a fonte de carbono utilizada foi obtida a partir de um digerido da amostra B contendo 4000 mg L^{-1} de carbono em solução.

O estudo de possíveis interferências oriundas da presença de carbono foi feito utilizando soluções na faixa de 10 a 3000 mg L^{-1} de carbono em uma solução de referência contendo $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de todos os metais alcalinos e alcalino-terrosos, preparados em HNO_3 5% (v/v). Posteriormente, as intensidades relativas de cada linha de emissão foram monitoradas. No entanto, para essa faixa de carbono monitorada, não foram observadas interferências na determinação de nenhum dos metais alcalinos e alcalino-terrosos investigados. Desta forma, o método da MAWD-PDC pode ser considerado eficiente para a decomposição de petróleo visando a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES livre de interferências de carbono nesta faixa de concentração investigada.

4.2.2 Extração assistida por ultrassom

No presente trabalho, um estudo foi feito com o objetivo de extrair os metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios juntamente com a água presente naturalmente no petróleo. Dessa forma, como a água coexistente nos petróleos geralmente se encontra emulsificada no óleo, o petróleo C foi submetido a um processo de desemulsificação utilizando diferentes sistemas de ultrassom. A desemulsificação por ultrassom pode ocorrer devido a dois efeitos principais: a cavitação e a geração de um campo de ondas estacionárias.

Para o processo de desemulsificação/extração utilizando o ultrassom, as condições experimentais utilizadas neste trabalho foram adaptadas de condições previamente estabelecidas para a desemulsificação de petróleo pesado.⁸⁵ No trabalho desenvolvido por Antes⁸⁵ foi possível a desemulsificação de petróleo de elevada viscosidade e densidade ($^{\circ}\text{API}$ 10,8 e 11,1) utilizando banhos de US, com

eficiências de desemulsificação superiores a 70%, sem a utilização de desemulsificantes químicos.

Todos os experimentos conduzidos no presente trabalho foram feitos utilizando, aproximadamente, 10 g do petróleo C (o qual contém 8% de água), pesados diretamente em frascos de polipropileno. As condições experimentais investigadas para os três sistemas de US foram as seguintes: *i*) Sonda de US: frequência de 20 kHz, potência de 130 e 750 W, tempo de aplicação de 20 min, *ii*) Sistema do tipo *cup horn*: 20 kHz, 40% de amplitude, 130 e 750 W e 20 min, *iii*) Banhos de US: frequência de 25, 35, 45, 80 e 130 kHz, temperatura de 25, 35, 45, 80 e 130 kHz, amplitude de 50 e 100% e tempos de 20 min. Posteriormente, para todas as condições experimentais avaliadas, os frascos foram alocados em um banho de aquecimento (na mesma temperatura em que foi aplicado o US) para a etapa de sedimentação e centrifugados por mais 20 min.

Na Figura 20 é possível observar o aspecto do petróleo após aplicação do US. É importante mencionar que o aspecto do petróleo foi o mesmo, independente do sistema e das condições usadas.

Figura 20 – Aspecto do petróleo após a aplicação dos diferentes sistemas de US.



Após a investigação de todos os sistemas de US, bem como todas as condições pré-estabelecidas em cada sistema, foi possível observar que não houve a separação da água coexistente no petróleo usado neste trabalho. Possivelmente, este resultado pode ser atribuído ao efeito da cavitação, a qual pode ter gerado uma turbulência muito intensa no meio, capaz de promover a emulsificação da água no petróleo, ao invés da desemulsificação.⁹⁰ Outra possível explicação pode estar relacionada à transferência de massa causada pela propagação da onda de ultrassom ocasionando a mistura da água no óleo. Esses efeitos podem ser mais pronunciados em petróleos mais leves, uma vez que o cisalhamento dá água no

óleo torna-se mais fácil. Dessa forma, o método da USAE não foi considerado adequado para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo.

4.2.3 Extração assistida por micro-ondas

O método da MAE tem sido usado como alternativa aos métodos de decomposição e é considerado viável para a extração de alguns elementos devido ao rápido aquecimento resultante da interação da radiação micro-ondas com o meio extrator.¹⁹ O método da MAE proposto neste trabalho foi feito com base em um trabalho desenvolvido por Moraes *et al.*³⁶. Neste trabalho, os autores propuseram o uso da MAE para a extração de sal (na forma de NaCl) de emulsões de petróleo pesado usando água como meio extrator. Os autores relataram que após a MAE, a eficiência de extração de Cl foi superior a 95%. No entanto, para algumas amostras, foi necessário o uso de mais de um ciclo de extração para a recuperação total de Cl.³⁶

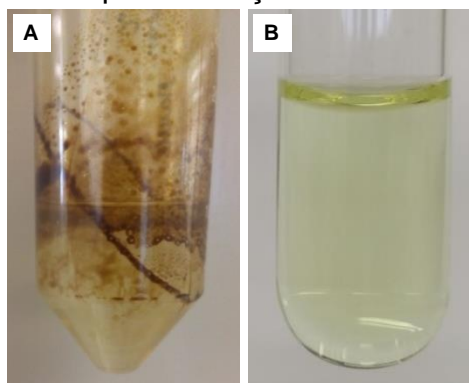
Porém, no que se refere à extração de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios (F, Br e I) em petróleo pesado, médio e leve, é importante destacar que não foram encontrados trabalhos relatando o uso da MAE para essa finalidade. Dessa forma, o presente trabalho foi feito com o objetivo de desenvolver um método baseado na MAE para a extração desses elementos. Para isso, algumas condições experimentais, como massa de petróleo (1 a 10 g), volume de água (6 a 20 mL), temperatura (100 a 240 °C) e tempo de extração (1 a 30 min) foram otimizadas.

4.2.3.1 Avaliação da massa de amostra

O primeiro parâmetro experimental investigado na MAE foi a massa de petróleo. Dessa maneira, optou-se por iniciar a otimização do método utilizando uma massa de petróleo de 1,0 g e 20 mL de água como meio extrator. A partir dos resultados obtidos neste experimento, a massa de amostra foi avaliada até 10 g. O procedimento experimental utilizado está descrito no item 3.5.3 (*Materiais e Métodos*). Após o resfriamento, as soluções resultantes foram coletadas com o auxílio de uma seringa e transferidas para frascos de polipropileno, cujo volume de

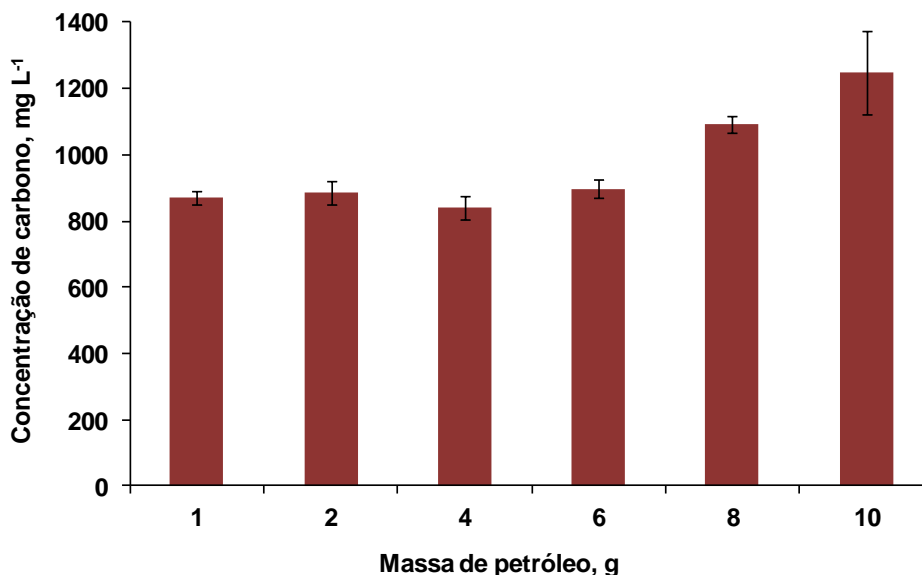
25 mL foi completado com água. Cabe salientar que, no momento da coleta do extrato com a seringa, uma pequena porção de petróleo foi transferida para o frasco de coleta. A fim de evitar possíveis danos aos equipamentos utilizados para a determinação dos analitos (como entupimentos de capilares), os extratos foram previamente filtrados utilizando um filtro com membrana de celulose (tamanho de poro de 0,45 μm), adaptado a uma seringa. Cabe salientar que este procedimento foi feito em todos os parâmetros experimentais investigados na MAE. O aspecto dos extratos antes e depois à filtração está mostrado na Figura 21.

Figura 21 – (A) Aspecto dos extratos do petróleo C obtidos por MAE após a coleta e (B) aspecto do extrato após a filtração.



Uma vez que o carbono pode causar interferências na determinação de alguns elementos durante a etapa de determinação, previamente à quantificação dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios, foi feita a determinação do teor de carbono nos extratos finais obtidos por MAE. O teor de carbono em solução para cada massa de petróleo avaliada está mostrado na Figura 22.

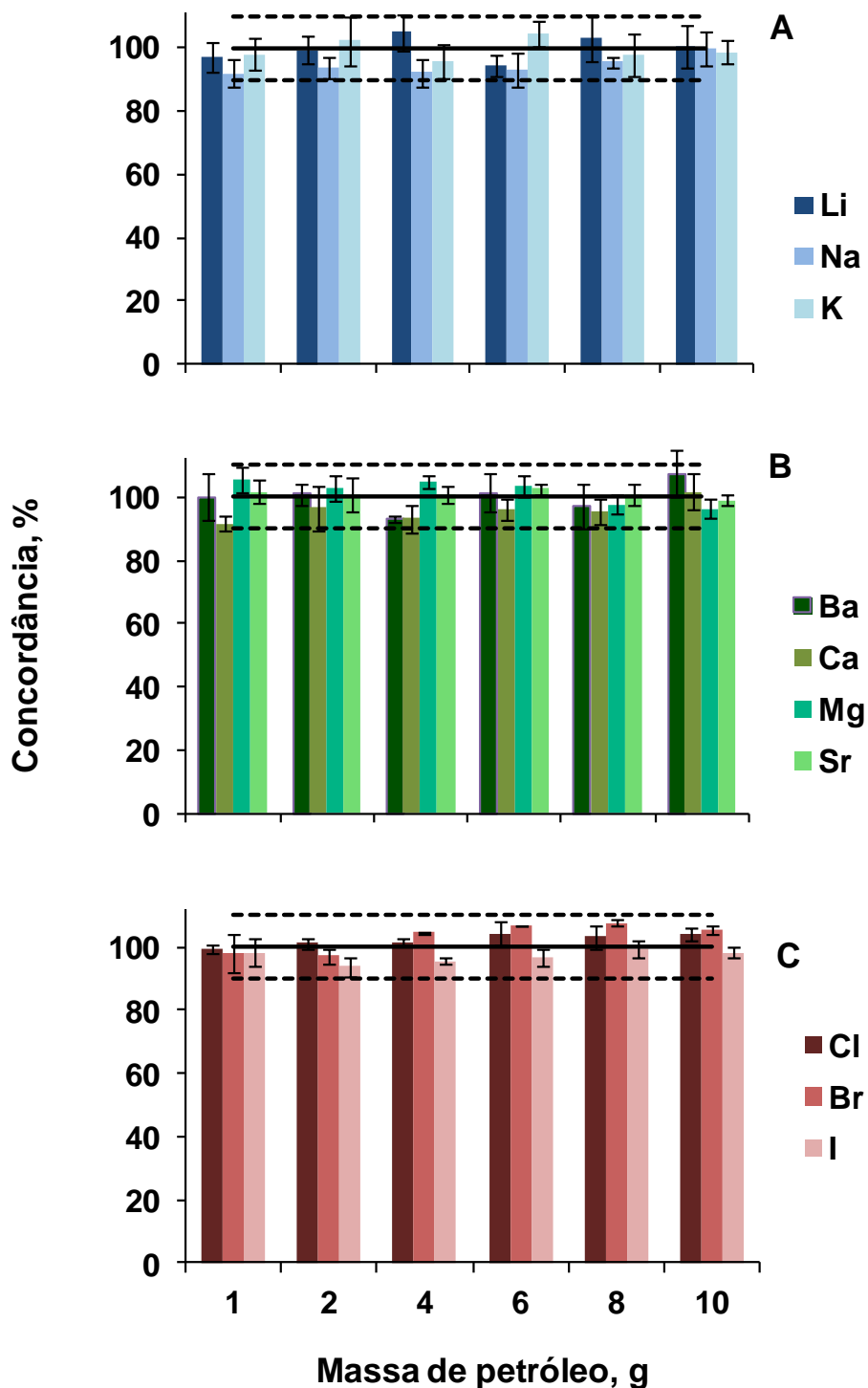
Figura 22 – Concentração de carbono nos extratos obtidos após MAE usando 1 a 10 g de petróleo. Condições: 20 mL de água e 30 min de permanência em 280 °C (media \pm SD, n=3).



De acordo com os resultados apresentados na Figura 22, a concentração de carbono foi praticamente constante de 1 a 6 g de amostra (aproximadamente 850 mg L⁻¹). No entanto, para massas de petróleo de 8 e 10 g o teor de C foi maior (1100 \pm 50 e 1220 \pm 120 mg L⁻¹, respectivamente), quando comparado às demais condições. No entanto, essa variação é, relativamente, baixa, considerando o aumento da massa de petróleo em 10 vezes em relação à massa inicial (1 g). Além disso, essa concentração de carbono presente nos extratos não resulta em interferências na determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES e nem em eventuais danos ao equipamento. No entanto, para a determinação de I, os extratos foram diluídos, aproximadamente, duas vezes para evitar possíveis interferências, segundo alguns estudos reportados na literatura para a determinação de halogênios por ICP-MS.^{91,92}

Posteriormente, foi feita a determinação dos metais alcalinos, alcalino-terrosos (por ICP-OES) e halogênios (F por ISE, Cl por titulação potenciométrica, e Br e I por ICP-MS) em cada massa de petróleo avaliada. Na Figura 23 é possível observar as concordâncias obtidas para os metais alcalinos e alcalino-terrosos (em relação à MAWD) e para os halogênios (em relação à MIC).

Figura 23 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl, Br e I após a MAE utilizando massas de petróleo de 1 a 10 g. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).



Mesmo usando 10 g de petróleo, a concentração de F ficou abaixo do LOQ, da técnica de ISE ($< 0,25 \mu\text{g g}^{-1}$). Entretanto, os resultados obtidos para os demais elementos apresentaram concordâncias superiores a 90% em comparação com os valores de referência (MAWD e MIC), para todas as massas de petróleo avaliadas.

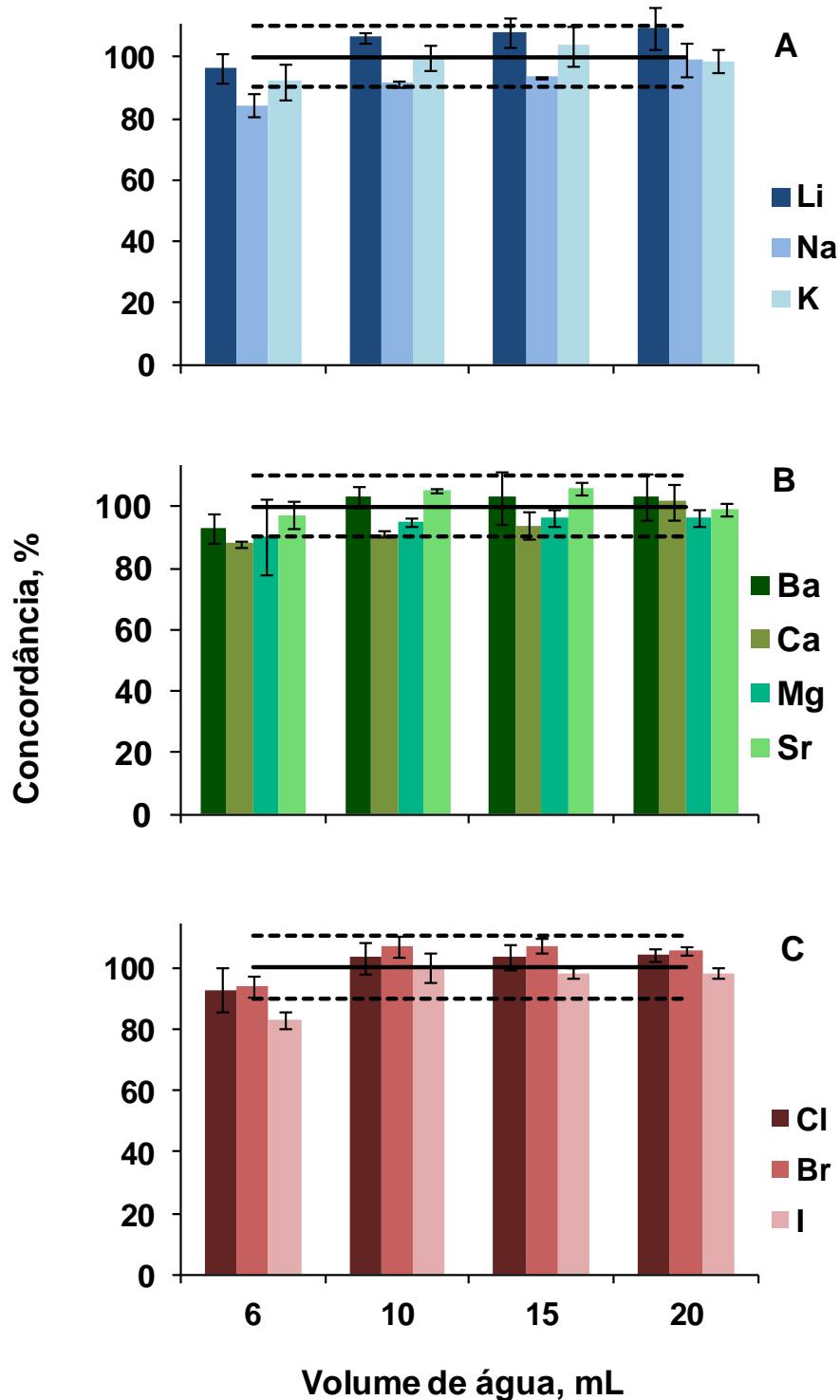
Conforme mencionado, uma boa eficiência de extração foi obtida usando até 10 g petróleo. Embora não tenha sido observado nenhum aumento de pressão no sistema (uma vez que não ocorreu decomposição do petróleo e, conseqüentemente, geração de grandes quantidades de gases), massas maiores do que 10 g de petróleo não foram avaliadas a fim de garantir condições seguras de trabalho. Dessa forma, as subseqüentes investigações relacionadas ao volume de solução extratora, tempo e temperatura foram feitas utilizando 10 g de petróleo.

Cabe destacar que usando o forno de micro-ondas Multiwave 3000[®] para a MAE, foi observado que mesmo fixando a temperatura do sistema em 280 °C, a máxima temperatura alcançada foi de 240 °C, sendo limitada pela pressão máxima do sistema (80 bar). Dessa forma, deste ponto adiante do estudo, a temperatura máxima durante a extração foi fixada como 240 °C.

4.2.3.2 Avaliação do volume do meio extrator

Após a avaliação da massa de amostra, os volumes de água de 6, 10, 15, 10 e 20 mL foram investigados. Os experimentos foram feitos utilizando 10 g de petróleo e 30 min de permanência em 240 °C. Os resultados para Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, Cl, Br e I estão mostrados na Figura 24.

Figura 24 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl, Br e I após a MAE utilizando diferentes volumes de água. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).



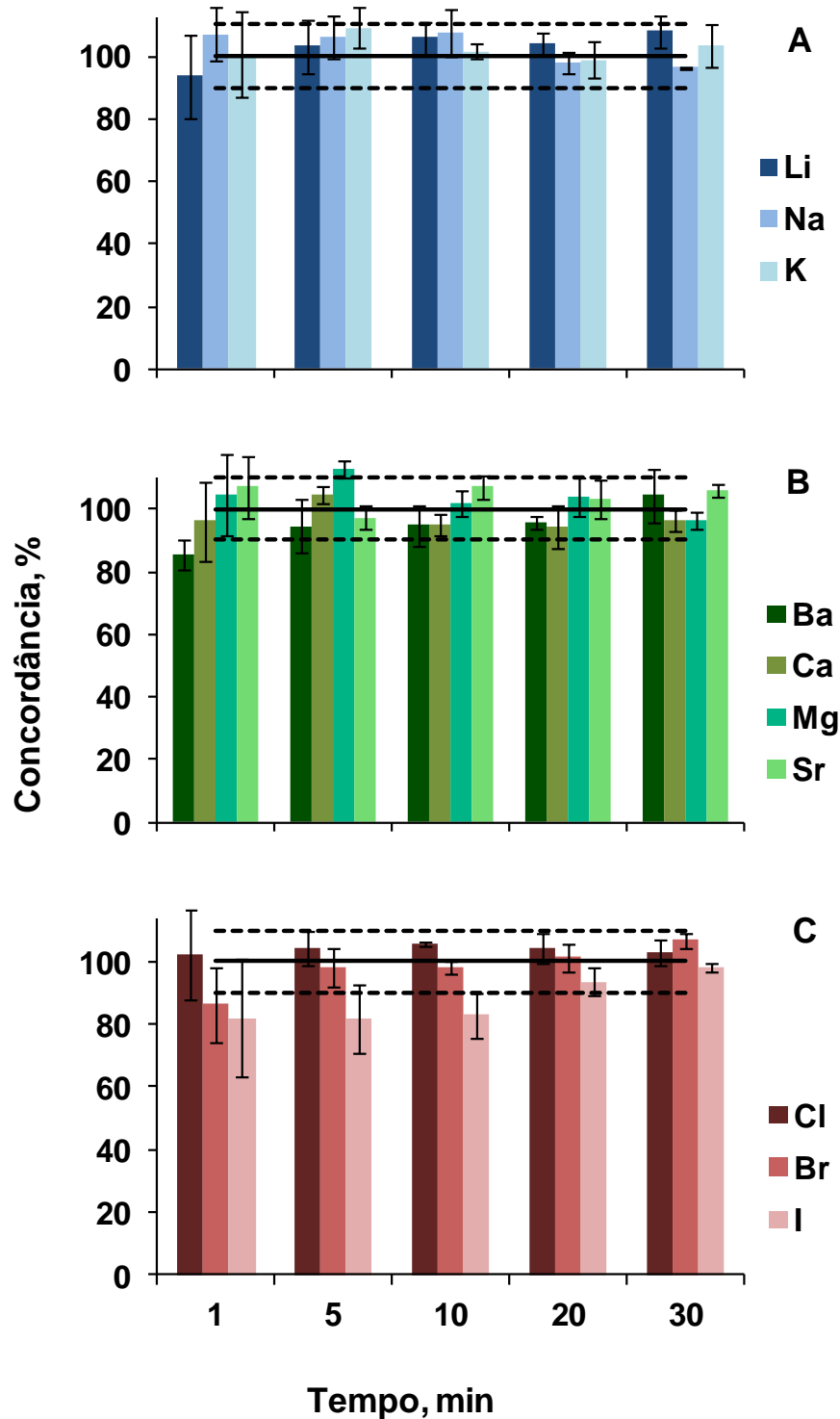
De maneira geral, a eficiência de extração dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios é maior quando maiores volumes de água são utilizados. Esse mesmo comportamento foi observado por Moraes *et al.*,³⁶ na extração de sal em emulsões de petróleo. Isso pode ser explicado pelo rápido aquecimento da água adicionada, a qual absorve rapidamente a radiação micro-ondas formando uma grande quantidade de vapor. Uma vez que os metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios geralmente se encontram na forma de sais solúveis na água emulsionada, o vapor formado passa pela fase do petróleo bruto, aquecendo o meio e desestabilizando as gotas, resultando em uma taxa maior de coalescência das mesmas. Conseqüentemente, os sais presentes no meio são carregados, juntamente com a água, e separados da matriz. Adicionalmente, o vapor de água gerado durante o programa de irradiação micro-ondas se condensa no interior dos frascos, resultando em um processo de refluxo que contribui para a extração dos elementos.³⁶

De acordo com a Figura 24, não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre os resultados obtidos utilizando 10, 15 ou 20 mL de água (ANOVA, nível de confiança de 95%) e os valores de referência tanto para os metais, alcalinos e alcalino-terrosos como para os halogênios. No entanto, utilizando 6 mL de água, as concordâncias foram de 82, 83 e 88% para I, Na e Ca, respectivamente em comparação aos valores de referência. Esse resultado pode ser parcialmente explicado pelo volume menor de água utilizado, resultando em menor quantidade de vapor gerado e, conseqüentemente menor interação com a amostra, como já mencionado anteriormente. Adicionalmente, é importante salientar a dificuldade de coleta e separação da água da matriz usando essa condição, uma vez que as fases se misturam durante o procedimento, dificultando a diferenciação da fase aquosa da oleosa. Esse mesmo comportamento foi observado quando 10 mL de água foram utilizados para a extração. Dessa forma, a fim de garantir uma coleta eficiente do meio extrator e garantir uma condição eficiente no procedimento, o uso de 15 mL de água foi escolhido como a melhor condição para as investigações subsequentes no método da MAE.

4.2.3.3 Avaliação do tempo

De maneira geral, a investigação do tempo de processamento das amostras é um parâmetro importante a ser investigado uma vez que o desenvolvimento de métodos rápidos é requerido, principalmente para análise de rotina. Desta forma, 1, 5, 10, 20 e 30 min de extração foram investigados através da mudança do tempo de permanência do programa de irradiação (segunda etapa). O programa de irradiação utilizado está descrito no item 3.5.3 (*Materiais e Métodos*). Para a investigação deste parâmetro, os experimentos foram feitos usando as condições previamente otimizadas: 10 g de petróleo e 15 mL de água. Os resultados para Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, Cl, Br e I estão mostrados na Figura 25.

Figura 25 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl, Br e I após a MAE utilizando diferentes tempos de extração. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).



De acordo com os resultados mostrados na figura 25A, uma concordância de 85% foi obtida para Ba utilizando 1 min de extração. No entanto, para os demais tempos aplicados (5, 10, 20 e 30 min), as concordâncias para Ba foram superiores a 94% (ANOVA, nível de confiança de 95%) em relação aos resultados de referência (MAWD). As concordâncias para Ca, Mg e Sr (Figura 25A) e Li, Na e K (Figura 25B) em todos os tempos de extração avaliados foram muito próximas (maiores que 90%) quando comparadas aos resultados obtidos após a decomposição do petróleo por MAWD.

Com relação ao I (Figura 25C), concordâncias de aproximadamente 82% foram obtidas utilizando 1, 5 e 10 min de extração em comparação com os resultados de referência obtido após a MIC. Adicionalmente, os RSDs obtidos foram de 20, 12 e 9%, respectivamente. Por outro lado, usando 20 e 30 min, as concordâncias foram superiores a 94%. Para Br, uma concordância de 86% foi obtida utilizando 1 min de extração. Entretanto, quando os demais tempos foram avaliados (5, 10, 20 e 30 min), as concordâncias foram superiores a 98% em relação aos resultados de referência obtidos após a MIC. As concordâncias obtidas para Cl, por sua vez, foram próximas a 100% em todos os tempos de extração investigados.

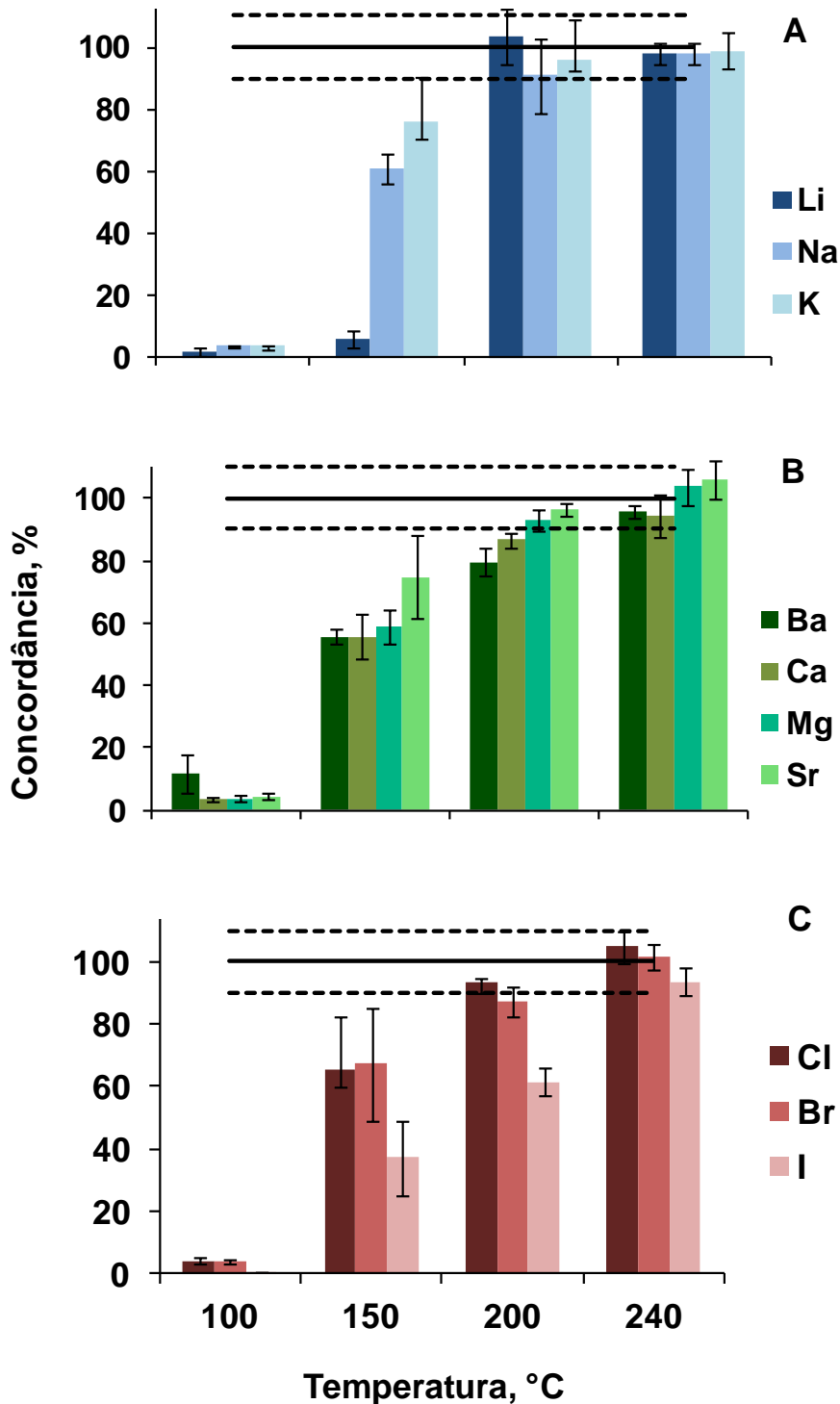
De acordo com os resultados obtidos, pode ser observado que os elementos presentes em menor concentração no petróleo (Ba, Br e I) precisaram de um tempo maior de extração (20 e 30 min), em relação aos demais. Dessa forma, com o objetivo de propor um tempo de procedimento único para a extração de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios, o tempo de extração de 20 min foi escolhido como a melhor condição para as subseqüentes avaliações.

4.2.3.4 Avaliação da temperatura

Por fim, foi feito um estudo da temperatura máxima alcançada durante a extração para verificar se seria possível o uso de temperaturas menores para a extração de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios, bem como verificar a possibilidade do uso de outros sistemas que permitem o uso de temperaturas menores, como por exemplo, um bloco de aquecimento. No caso do bloco de aquecimento, por exemplo, por ser um sistema aberto, a máxima temperatura alcançada é limitada pela temperatura de ebulição da água (100 °C). Dessa forma, a temperatura máxima de extração foi fixada em 100, 150, 200 e 240 °C. Para verificar

este parâmetro, os experimentos foram feitos usando as condições previamente otimizadas: 10 g de petróleo, 15 mL de água e 20 min de aquecimento. Os resultados obtidos para Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, Cl, Br e I estão mostrados na Figura 26.

Figura 26 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl, Br e I após a MAE utilizando diferentes temperaturas de extração. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos, alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).



De acordo com os resultados mostrados na Figura 26, fixando-se a temperatura máxima em 100 °C, as concordâncias obtidas para todos os elementos foram inferiores a 5% em relação aos resultados de referência (MAWD e MIC). Com o aumento da temperatura para 150 °C, as concordâncias aumentaram consideravelmente, permanecendo na faixa de 37 e 76% (para I e K, respectivamente). Fixando a temperatura em 200 °C, concordâncias de 85 e 86% foram obtidas para Ba e Ca, respectivamente em comparação aos valores de referência (MAWD). Ainda nestas condições experimentais, para Br e I, concordâncias de 87 e 62%, respectivamente, foram obtidas em relação aos valores de referência (MIC).

Por outro lado, quando a temperatura de 240 °C foi usada, as concordâncias obtidas foram superiores a 90% e não foram observadas diferenças estatísticas significativas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos em comparação com aqueles obtidos após a decomposição do petróleo por MAWD ou MIC para todos os elementos. Dessa forma, para Ba, Ca, Br e I é necessário a aplicação de uma temperatura maior para obter uma extração mais eficiente. Esses resultados podem estar correlacionados à maneira com que esses elementos estão associados ao petróleo. Os metais alcalino-terrosos (Ba e Ca), por exemplo, podem estar presentes no petróleo na forma de sais insolúveis ou parcialmente solúveis. Dessa maneira, o aumento da temperatura pode favorecer a solubilidade desses sais no meio aquoso e, conseqüentemente, sua separação da matriz após a separação das fases, levando a obtenção de uma extração mais eficiente.

Dessa forma, de acordo com os resultados obtidos durante as investigações, a condição experimental otimizada da MAE para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios foi de 10 g de petróleo, 15 mL de água e 20 min de aquecimento em 240 °C.

4.2.4 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa

Por se tratar de um método desenvolvido recentemente, a RP-DLLME ainda é pouco conhecida e as pesquisas na área ainda precisam ser exploradas. São poucos os artigos publicados empregando essa técnica e, no caso de petróleo, nenhum trabalho foi encontrado na literatura. Adicionalmente, a RP-DLLME

geralmente é aplicada para a determinação de metais e ainda nenhum trabalho foi reportado usando esse método para a posterior determinação de halogênios. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi investigar o método da RP-DLLME para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo.

Os primeiros experimentos do método da RP-DLLME foram feitos com base em um trabalho desenvolvido por Lourenço *et al.*,⁶⁴, cujo método da RP-DLLME foi desenvolvido para a posterior determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel.

4.2.4.1 Avaliação da massa de amostra

Inicialmente, massas de petróleo de 1, 1,5, 2, 3, 5 e 10 g foram avaliadas. Os experimentos foram conduzidos utilizando 0,650 mL de isopropanol 99,5% (solvente dispersor) e 0,350 mL de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ (solvente extrator), totalizando 1,0 mL da mistura (proporção de 65:35). Estes experimentos foram feitos com 20 min de aquecimento em banho-maria a 75 °C, seguido de 1 min de agitação e 15 min de centrifugação. O procedimento experimental utilizado está descrito no item 3.5.4 (*Materiais e Métodos*). Na Figura 27 é possível observar a separação das fases para todas as massas de petróleo avaliadas.

Figura 27 – Aspecto da separação das fases obtidas por RP-DLLME. Condições: 20 min em 75°C, 1,0 mL da mistura de solventes extrator/dispersor, 1 min de agitação e 30 min de centrifugação.

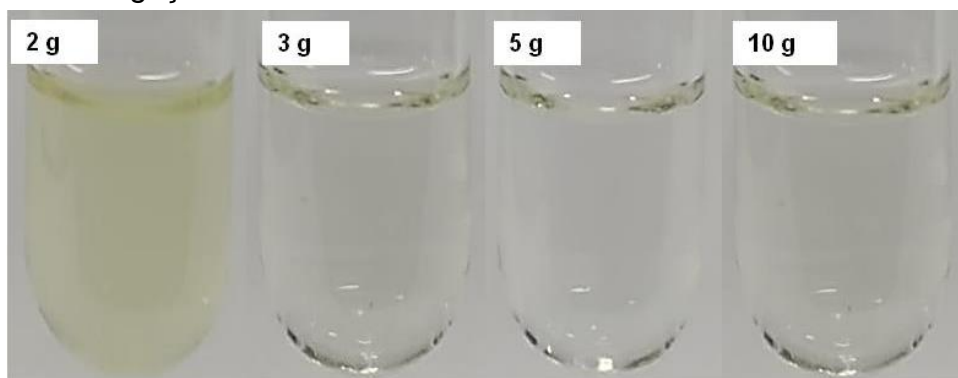


De acordo com os resultados mostrados na Figura 27, é possível observar que usando 1 g de petróleo, após a etapa de centrifugação, a mistura de solventes dispersor/extrator se manteve sobre amostra. Com o aumento da massa de petróleo para 1,5 g, ocorreu a mistura dos solventes com o petróleo. No entanto, com o aumento da massa de 2 a 10 g de petróleo, como o esperado, ocorreu a sedimentação da fase aquosa, sendo possível a coleta da mesma. Um ponto

importante a ser relatado é que, quanto maior a massa de petróleo utilizada, maior foi o volume de fase aquosa sedimentada. Esse resultado está diretamente vinculado à presença natural de água nesse petróleo (8%), sendo que a mesma era separada do óleo no término do procedimento.

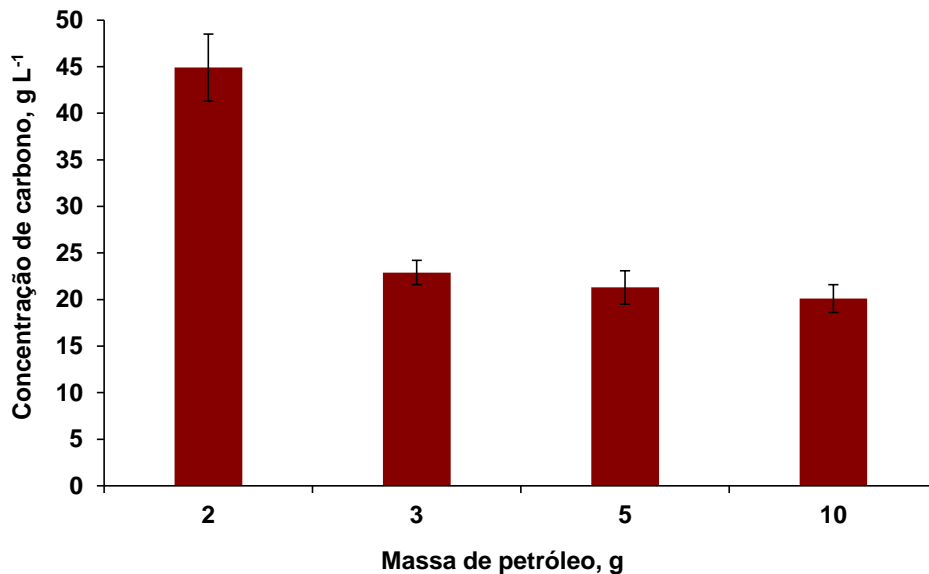
No recolhimento da fase aquosa com a seringa, uma pequena porção de petróleo também foi transferida para o frasco de coleta. A fim de evitar possíveis danos aos equipamentos utilizados para a determinação dos analitos (como entupimentos de capilares), os extratos foram previamente filtrados utilizando um filtro com membrana de celulose (tamanho de poro de 0,45 μm), adaptado a uma seringa. Cabe salientar que este procedimento foi feito para todos os parâmetros experimentais investigados na RP-DLLME. Os extratos obtidos com o uso de 1 e 1,5 g de petróleo não foram coletados. O aspecto dos extratos obtidos usando 2, 3, 5 e 10 g de petróleo, após a filtração, está mostrado na Figura 28.

Figura 28 – Aspecto dos extratos de petróleo obtidos após a etapa de filtração. Condições: 20 min em 75°C, 1 mL da mistura de solventes extrator/dispersor, seguido de 1 min de agitação e 20 min de centrifugação.



De forma geral, o solvente dispersor usado na RP-DLLME (isopropanol) possui afinidade com a fase orgânica (amostra) e com a fase aquosa (solvente extrator). Após a extração dos analitos, uma parte do isopropanol pode ter migrado para a fase aquosa. Dessa forma, em função de possíveis interferências provenientes do carbono na determinação de alguns elementos, foi feita a determinação de carbono nos extratos obtidos após a RP-DLLME e os resultados estão mostrados na Figura 29.

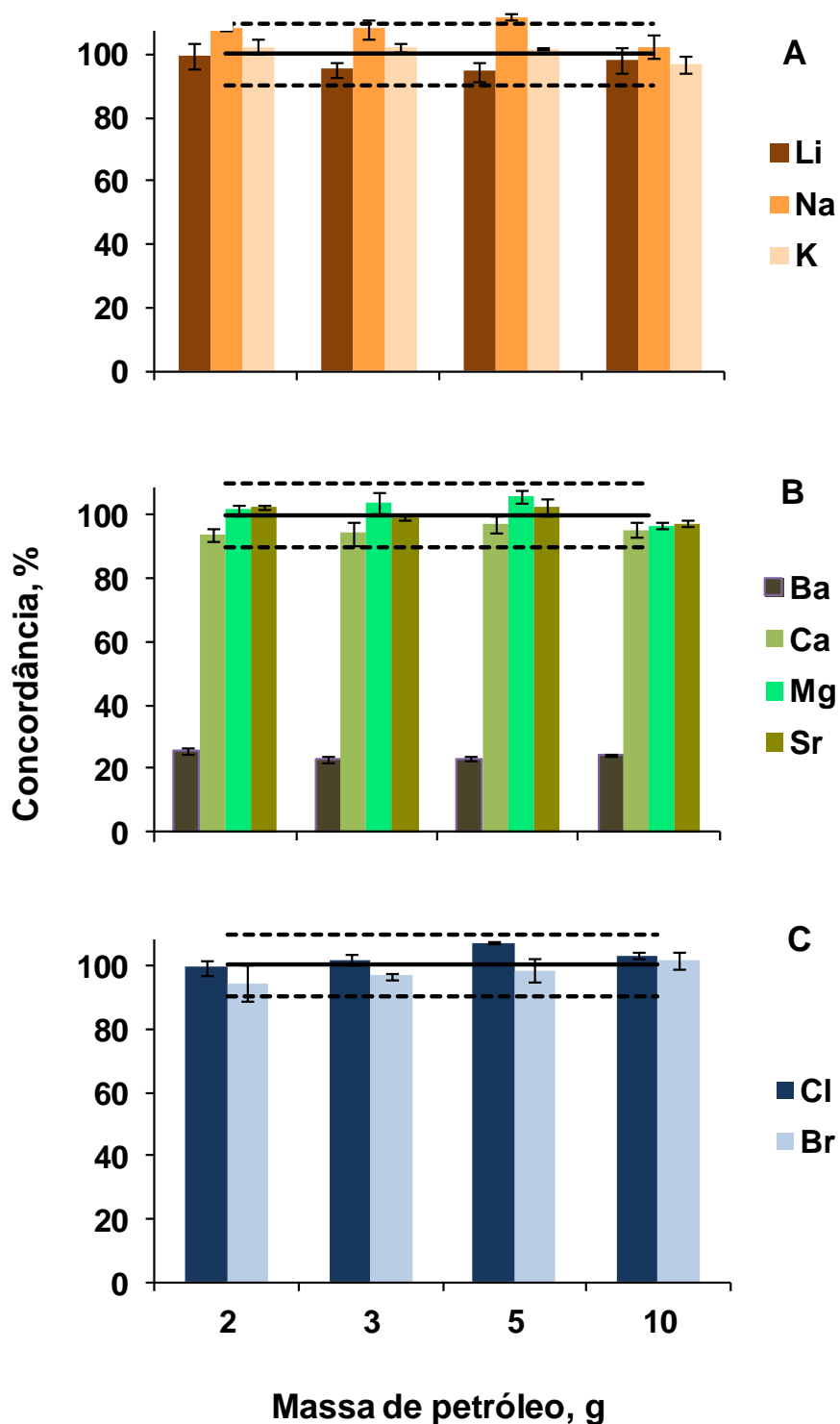
Figura 29 – Concentração de carbono em solução nos extratos obtidos após RP-DLLME usando de 2 a 10 g de petróleo. Condições: 20 min em 75°C, 1,0 mL da mistura de solventes extrator/dispersor e 20 min de centrifugação (média \pm SD, n=3).



De acordo com os resultados apresentados na Figura 29, a concentração de carbono em solução nos extratos obtidos por RP-DLLME utilizando 2 g de petróleo foi de $44,1 \pm 3,6 \text{ g L}^{-1}$. No entanto, utilizando 3, 5 e 10 g, a concentração de carbono em solução foi de $22,9 \pm 1,3$, $21,3 \pm 1,8$ e $20,1 \pm 1,5 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Foi possível observar que aumentando a massa de petróleo, a concentração de carbono em solução diminuiu. Possivelmente, o isopropanol permaneceu disperso no petróleo devido a sua maior afinidade com as moléculas orgânicas.

O baixo teor de carbono em solução utilizando 10 g de petróleo é uma vantagem do método da RP-DLLME, uma vez que este pode causar interferências na determinação de alguns elementos, principalmente quando técnicas baseadas em plasma são usadas. No entanto, é importante ressaltar que, previamente à determinação dos elementos pelas técnicas analíticas usadas no presente trabalho, os extratos obtidos após a RP-DLLME foram convenientemente diluídos (no mínimo 10 vezes) para evitar possíveis interferências, bem como danos aos equipamentos. Na Figura 30 é possível observar as concordâncias para os metais alcalinos e alcalino-terrosos e para os halogênios após a RP-DLLME.

Figura 30 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes massas de petróleo. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), ISE (F) titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br).



As concentrações de F e I ficaram abaixo dos LOQs empregando as técnicas de ISE e ICP-MS ($< 3,0 \mu\text{g g}^{-1}$ e $< 2,0 \text{ng g}^{-1}$, respectivamente), mesmo usando 10 g de petróleo. Adicionalmente, uma concordância de, aproximadamente, 25% foi obtida para Ba em comparação ao valor de referência (MAWD). Provavelmente, os resultados obtidos para I e Ba estejam vinculados à forma como estes elementos estejam associados ao petróleo (na forma de sais insolúveis ou parcialmente solúveis, por exemplo). No entanto, outros parâmetros do método da RP-DLLME precisam ser investigados para favorecer a solubilidade desses sais no meio aquoso e, conseqüentemente, a extração dos analitos da matriz após a separação das fases. Por outro lado, para os demais elementos, concordâncias adequadas (próximas a 100% e RDSs menores do que 10%) foram obtidas em comparação aos valores de referência (MAWD e MIC) para todas as massas de petróleo avaliadas.

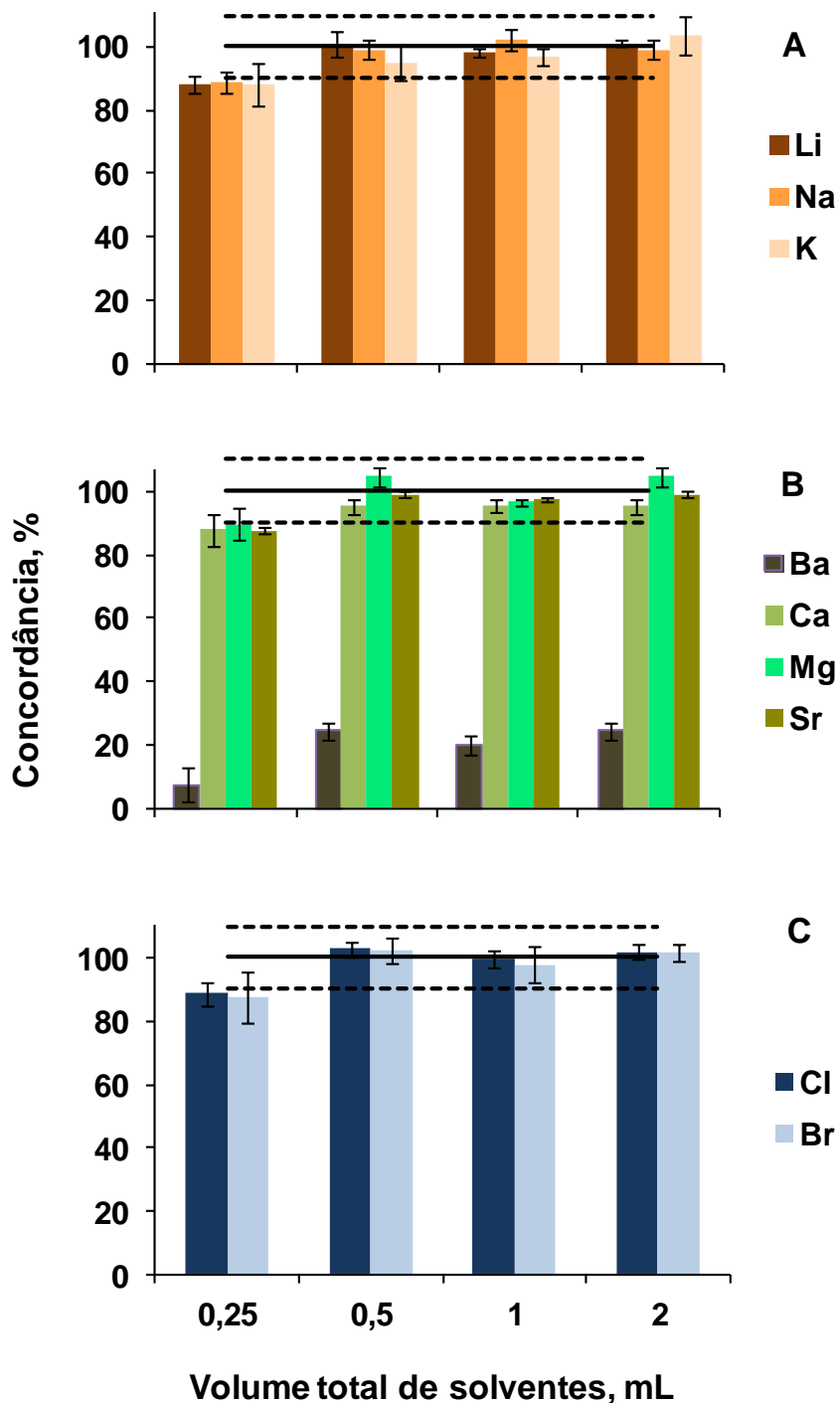
De acordo com a literatura, métodos de preparo de amostras que utilizam HNO_3 concentrado não são recomendados para a posterior determinação de halogênios, uma vez que estes podem ser facilmente perdidos pela formação de espécies voláteis durante o procedimento.^{26,28} No entanto, um trabalho recente propôs o desenvolvimento de um método para a posterior determinação de Br e metais em resíduos de equipamentos eletrônicos utilizando HNO_3 diluído e sistema fechado.⁹³ Os autores relatam que o método foi considerado adequado para a determinação dos elementos por ICP-MS, com boa exatidão e precisão. No presente trabalho, considerando o uso de HNO_3 1 mol L^{-1} , não foram observadas perdas de Cl e Br durante o procedimento da RP-DLLME. O uso de ácido diluído aliado à baixa temperatura aplicada ($75 \text{ }^\circ\text{C}$) não resultou na formação de espécies halogenadas voláteis, mantendo os elementos em solução. Esse é um importante aspecto no desenvolvimento de métodos analíticos para petróleo, uma vez que foi possível a utilização de uma solução única para a retenção, tanto de metais como Cl e Br.

Com base nos resultados obtidos após a avaliação da massa de petróleo, 10 g de petróleo foram utilizadas para as subseqüentes investigações do método da RP-DLLME.

4.2.4.2 Avaliação do volume total de solventes extrator e dispersor

Com o objetivo de melhorar a extração de Ba e I foi feito um estudo em relação ao volume total da mistura de solventes extrator e dispersor. O volume total da mistura de isopropanol:HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ avaliado foi de 0,25 a 2,0 mL (mantendo a proporção de 35:65). Estes experimentos foram feitos utilizando 10 g de petróleo, 20 min de aquecimento em banho-maria a 75 °C, seguido de 1 min de agitação, e 15 min de centrifugação. Os resultados para Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, Cl e Br estão mostrados na Figura 31.

Figura 31 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes volumes de solventes. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).

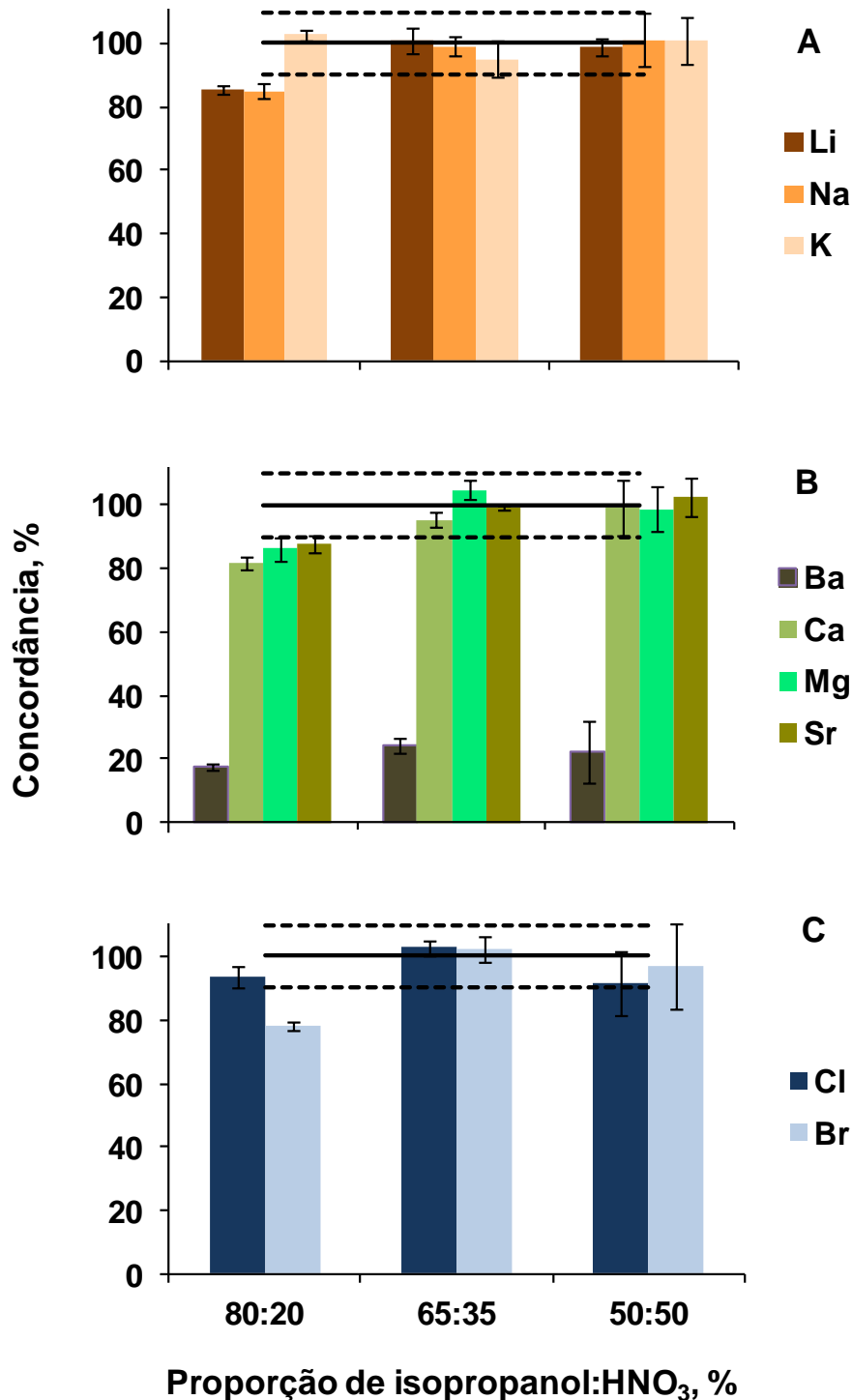


Após a avaliação do volume total de solventes extrator e dispersor, as concentrações de F e I permaneceram abaixo do LOQ empregando a técnica de ISE ($3,0 \mu\text{g g}^{-1}$) e ICP-MS ($2,0 \text{ ng g}^{-1}$), respectivamente, para todas as condições investigadas. De acordo com os resultados apresentados na Figura 31, é possível observar que mesmo com o aumento do volume total da mistura de solventes, não foi observado um aumento na concordância de Ba (7 a 25% usando 0,25 a 2 mL, respectivamente) em comparação com o valor de referência (MAWD). Ainda, usando 0,25 mL da mistura de solventes, as concordâncias foram inferiores a 90% para os demais elementos em comparação aos valores de referência (MAWD e MIC). Esse resultado pode ser atribuído à dificuldade de separação da fase sedimentada em relação à amostra, uma vez que as duas fases se misturavam durante a coleta. No entanto, utilizando 0,5, 1 e 2 mL as concordâncias foram superiores a 90% para todos os elementos. Dessa forma, a fim de diminuir o consumo de reagentes, garantindo uma boa concordância para todos os elementos (exceto Ba), o volume total de solventes foi fixado em 0,5 mL para os experimentos subsequentes.

4.2.4.3 Avaliação da proporção de solvente dispersor

O volume de solvente dispersor é de extrema importância na RP-DLLME, pois é ele que altera a solubilidade do solvente extrator na amostra, afetando a eficiência de extração. Dessa forma, no presente trabalho foi investigada a proporção de 80:20, 65:35 e 50:50 (v/v) de isopropanol: HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, totalizando um volume de 0,5 mL de solventes. Os experimentos foram feitos utilizando 10 g de petróleo, 20 min de aquecimento em banho-maria a $75 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de 1 min de agitação e 15 min de centrifugação. Os resultados obtidos para Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, Cl e Br estão mostrados na Figura 32.

Figura 32 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes proporções de isopropanol:HNO₃. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).

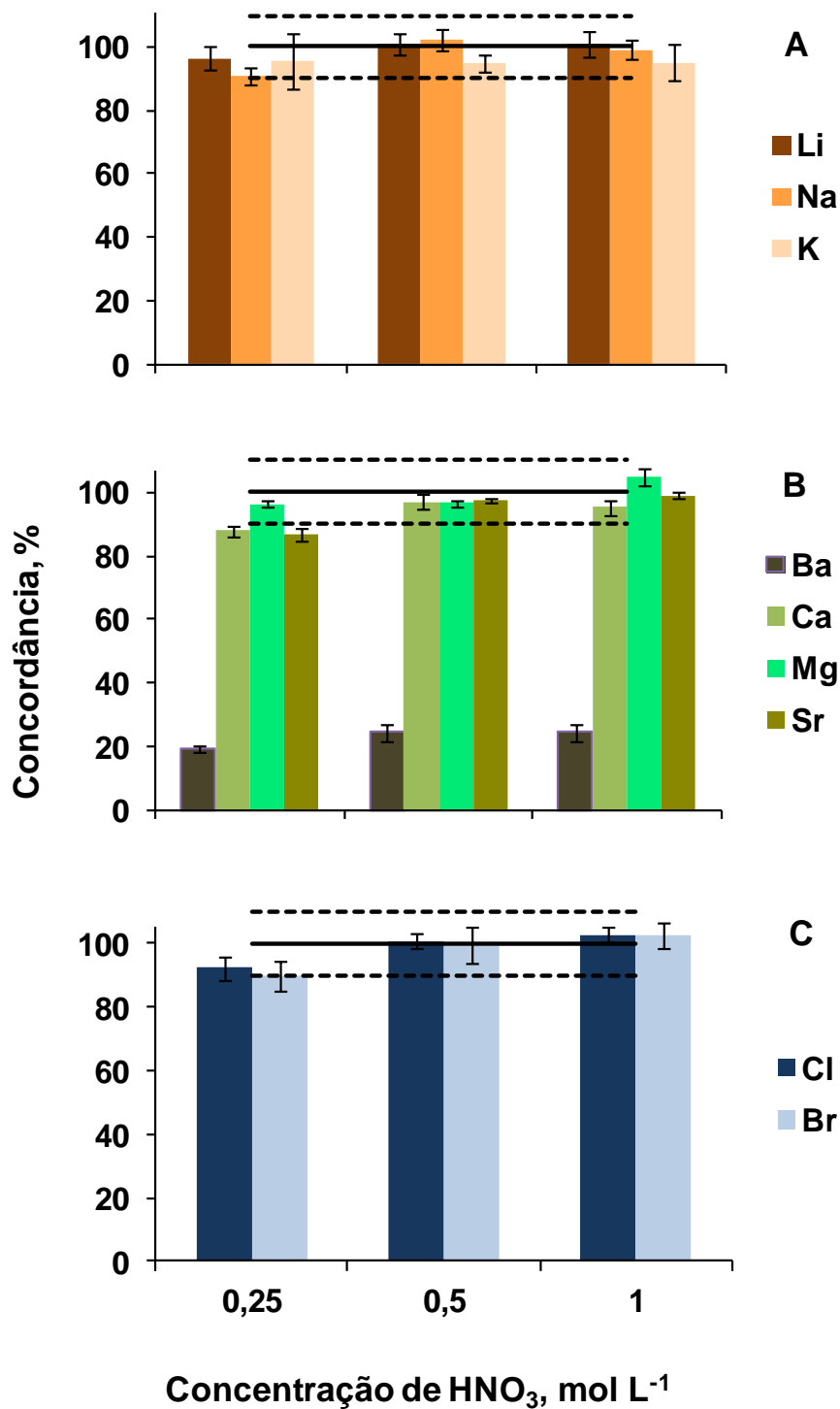


De acordo com os resultados apresentados na Figura 32, com exceção de Cl e K, as concordâncias obtidas usando a proporção de 80:20 (isopropanol:HNO₃) foram inferiores a 90% para todos os elementos em comparação com os valores de referência (MAWD e MIC). Nesta condição, possivelmente, o volume de solvente extrator (HNO₃) tenha sido insuficiente para a extração de todos os elementos. Por outro lado, quando proporções de 50 e 65% de isopropanol foram avaliadas, foram observadas concordâncias superiores a 90% (Br) para todos os elementos (exceto Ba e I) em comparação com os valores de referência. No entanto, usando 50:50 (isopropanol:HNO₃), foi possível observar um aumento nos RSDs para alguns elementos, como por exemplo, Cl e Br (10 e 13%, respectivamente). Possivelmente, neste caso, o volume do isopropanol tenha sido insuficiente para dispersar o solvente extrator (HNO₃) na amostra, diminuindo a precisão do método. Dessa forma, com o objetivo de garantir uma boa concordância entre os resultados obtidos até então, a proporção de 65:35 (isopropanol:HNO₃) foi mantida para as investigações futuras.

4.2.4.4 Avaliação da concentração de solvente extrator

Com o objetivo de reduzir o consumo de reagentes, diminuindo valores de brancos e propondo métodos de preparo de amostras mais verdes, a concentração de HNO₃ (utilizado como solvente extrator) foi avaliada. Os experimentos foram feitos utilizando 10 g de petróleo, 0,5 mL da mistura total de isopropanol:HNO₃ (65:35), 20 min de aquecimento em banho-maria a 75 °C, seguido de 1 min de agitação e 15 min de centrifugação. Os resultados obtidos para Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, Cl e Br estão mostrados na Figura 33.

Figura 33 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes concentrações de HNO_3 . A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).

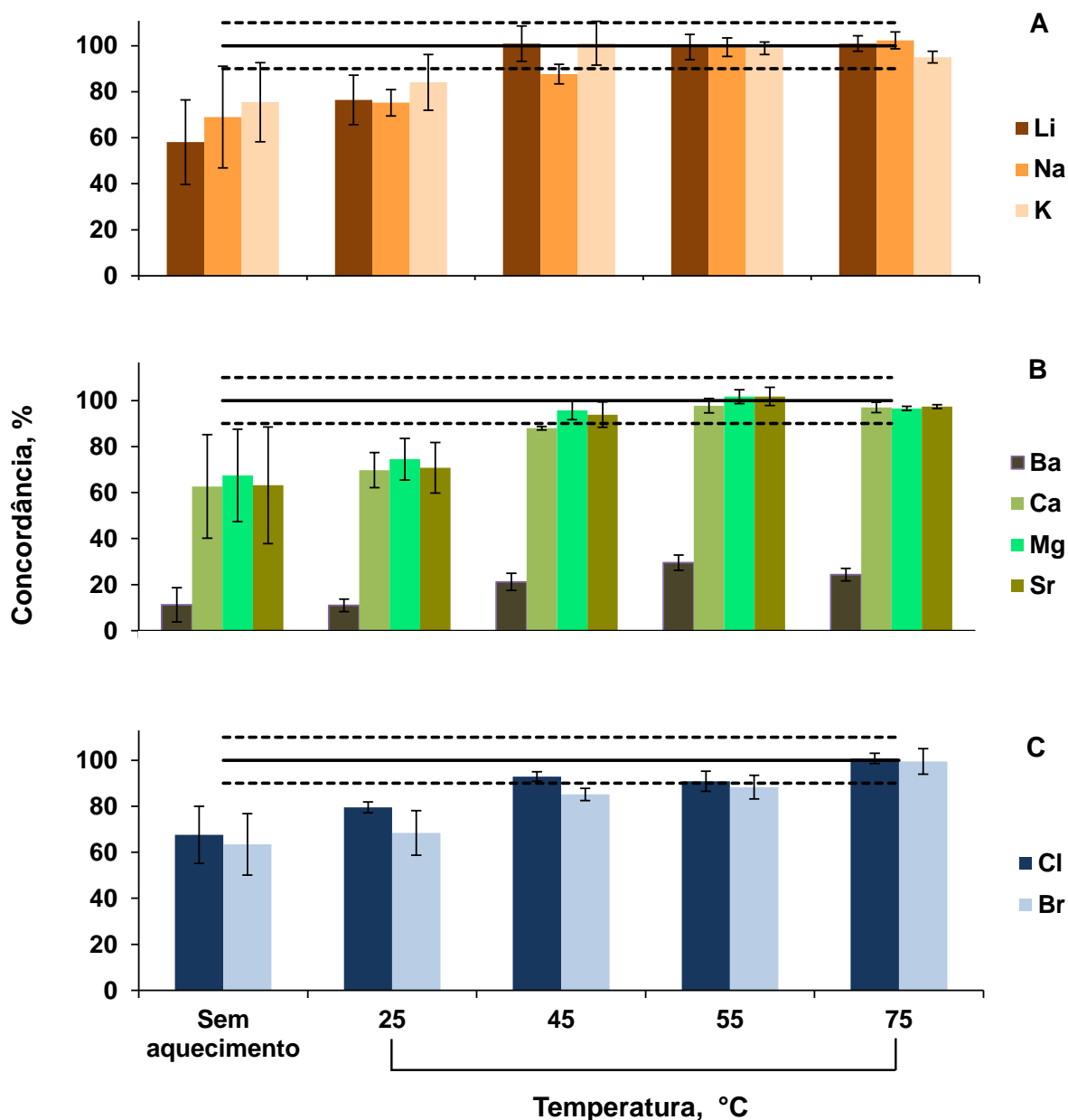


De acordo com os resultados obtidos, usando HNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, as concordâncias variaram de 87 a 96% (para Sr e Mg, respectivamente). Por outro lado, usando HNO_3 $0,5$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, não foram observadas diferenças estatísticas significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) em comparação com os valores de referência (MAWD e MIC) para todos os elementos. No caso do Ba, não foi observada melhora na eficiência de extração em nenhuma das condições avaliadas. Desta forma, a fim de utilizar uma concentração do HNO_3 adequada para todos os elementos garantindo uma boa concordância em comparação com os valores de referência obtidos pelos métodos da MAWD e da MIC, a concentração de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida para as otimizações futuras do método da RP-DLLME.

4.2.4.5 Avaliação da temperatura do banho

Algumas aplicações da RP-DLLME enfatizam a necessidade do aquecimento da amostra, previamente a injeção do solvente extrator e dispersor, principalmente, para amostras viscosas.^{64,88} No caso do petróleo, em todos os experimentos feitos até então, a amostra foi deixada em repouso durante 20 min em um banho de aquecimento com temperatura controlada fixada em $75 \text{ }^\circ\text{C}$. No entanto, esse parâmetro foi investigado para avaliar a possibilidade do uso de temperaturas mais baixas, garantindo a eficiência de extração dos elementos. Dessa forma, temperaturas de 25 a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ foram avaliadas utilizando as condições experimentais, até então, otimizadas (10 g de petróleo, 0,5 mL da mistura total de isopropanol/ HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (65:35), 20 min de aquecimento, seguido de 1 min de agitação e 15 min de centrifugação). Adicionalmente, um experimento foi feito sem o uso do aquecimento prévio da amostra antes da adição do solvente extrator e dispersor. Os resultados obtidos para Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, Cl e Br estão mostrados na Figura 34.

Figura 34 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes temperaturas. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).



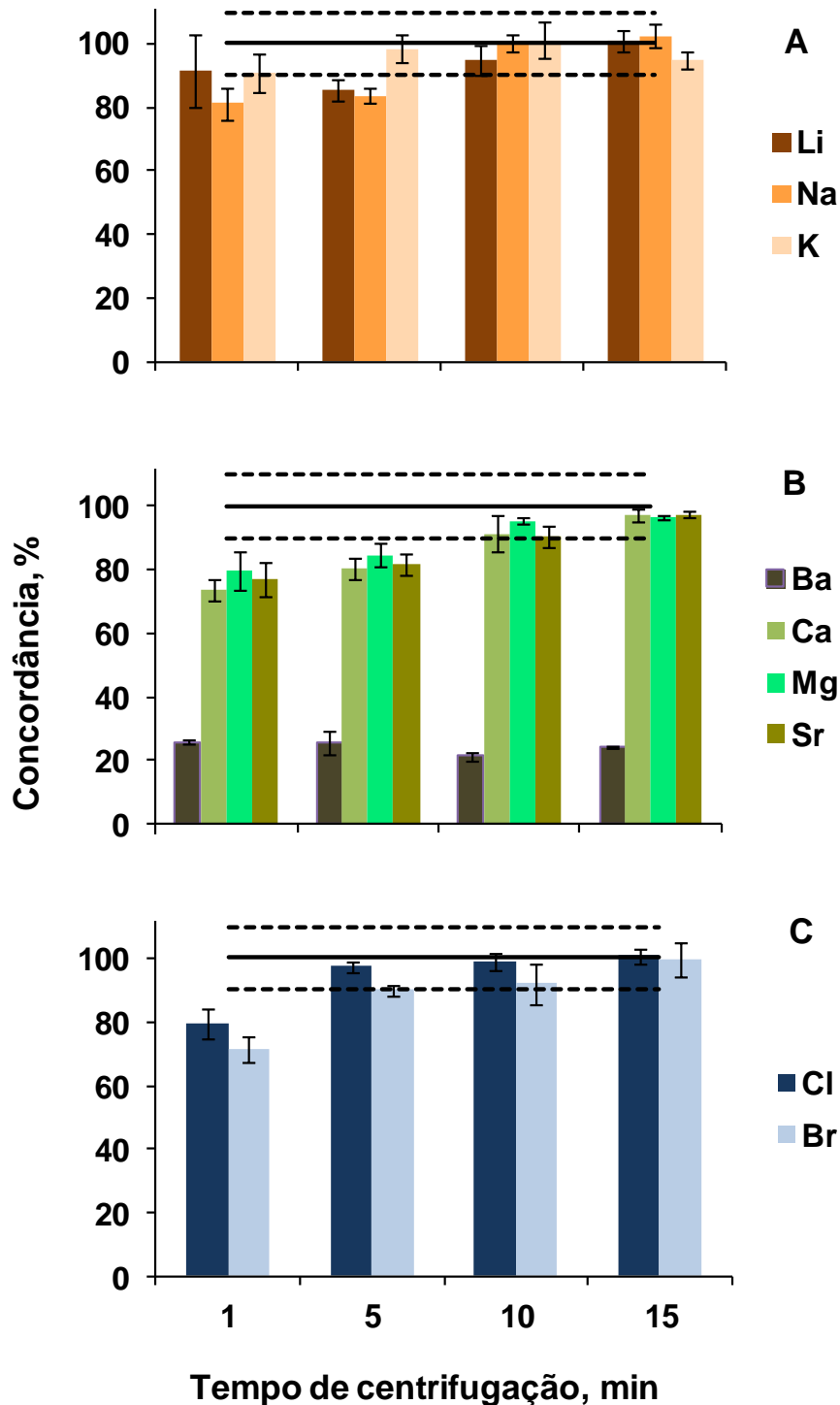
De uma maneira geral, de acordo com os resultados apresentados na Figura 34, pode-se concluir que o uso de temperatura controlada previamente à etapa de adição dos solventes extrator/dispersor possui efeito na eficiência de extração dos analitos na RP-DLLME para amostras de petróleo. O experimento feito sem o

aquecimento prévio da amostra apresentou concordâncias de 58 a 79% (Li e Cl, respectivamente) e RSDs de 12 a 25% (Cl e Sr, respectivamente) para todos os elementos. Por outro lado, aplicando 20 min de aquecimento em temperatura controlada a 25 °C foi observado uma melhora na extração e a diminuição dos RSDs (menores que 12%), porém, as concordâncias foram inferiores a 87% (K) para todos os analitos em comparação com os valores de referência. Utilizando 55 °C e 75 °C, não foram observadas diferenças estatísticas significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) em comparação com os valores de referência para todos os elementos (exceto Ba). No entanto, para Br foi observado uma melhora na concordância em relação a MIC quando a temperatura de 75 °C foi usada (de 88 a 99%, para 55 e 75 °C, respectivamente). Dessa forma, para garantir uma boa eficiência de extração, a temperatura de 75 °C foi mantida como a melhor condição para os experimentos posteriores. É importante salientar que o uso de temperaturas maiores no método da RP-DLLME poderia apresentar melhores resultados para a extração de Ba. No entanto, temperaturas superiores a 75 °C não foram utilizadas devido à temperatura de ebulição do isopropanol (82,5 °C).

4.2.4.6 Tempo de centrifugação

A centrifugação tem um papel fundamental para a completa sedimentação da fase aquosa, a qual contem os elementos a serem determinados. No presente trabalho, o tempo de centrifugação foi investigado a fim de diminuir o tempo de processamento do método, garantindo a separação completa das fases e a completa recuperação dos analitos. Os experimentos foram feitos utilizando 10 g de petróleo, 0,5 mL da mistura total de isopropanol/HNO₃ (65:35), 20 min de aquecimento em banho-maria a 75 °C, seguido de 1 min de agitação. Os resultados para Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, Cl e Br estão mostrados na Figura 35.

Figura 35 – Resultados para: (A) Li, Na e K, (B) Ba, Ca, Mg e Sr e (C) Cl e Br após a RP-DLLME utilizando diferentes tempos de centrifugação. A linha contínua representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e MIC (halogênios) e as linhas tracejadas representam a diferença de 10%. Resultados obtidos por ICP-OES (metais alcalinos e alcalino-terrosos), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I).



De acordo com os resultados apresentados na Figura 35, utilizando tempos de 1 min de centrifugação, as concordâncias obtidas foram de 71 a 91% (Br e Li, respectivamente). Com o aumento do tempo para 5 min de centrifugação, apesar da eficiência de extração ter aumentado, para alguns elementos a concordância foi inferior a 85% (como no caso de Li, Na, Sr, Mg e Ca). Por outro lado, utilizando 10 e 15 min de centrifugação as concordâncias obtidas para todos os elementos foram superiores a 90%. No entanto, com o objetivo de propor uma faixa mais segura de trabalho, garantindo uma boa eficiência de extração para todos os elementos, o tempo escolhido para a etapa de centrifugação foi mantido em 15 min.

Por fim, é importante enfatizar que a eficiência de extração para Ba para todos os parâmetros experimentais investigados foi inferior a 25%. No caso do I, a RP-DLLME também não foi considerada adequada e, mesmo usando uma alta massa de amostra, as concentrações permaneceram abaixo do LOQ da técnica de ICP-MS ($< 2 \text{ ng g}^{-1}$).

4.2.4.7 Experimentos adicionais para a extração de Ba por RP-DLLME

Após as otimizações supracitadas para o método da RP-DLLME, as concordâncias obtidas para Ba em comparação com o valor de referência (MAWD) foram sempre inferiores à 25%. Dessa forma, algumas investigações foram feitas com o objetivo de melhorar a eficiência de extração para Ba utilizando a RP-DLLME. Na Tabela 9 estão descritas as condições experimentais avaliadas, bem como as concordâncias obtidas para cada uma delas.

Tabela 9 – Parâmetros experimentais investigados para a extração de Ba de petróleo por RP-DLLME e posterior determinação por ICP-OES.

Condições experimentais ^a	Concordância, % ^b
325 µL de isopropanol, 175 µL de HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ , 3 min de agitação	25
325 µL de isopropanol, 175 µL de HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ , 5 min de agitação	23
325 µL de isopropanol, 87,5 µL de HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ , 87,5 µL de HCl 0,5 mol L ⁻¹ , 1 min de agitação	19
325 µL de isopropanol, 87,5 µL de HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ , 87,5 µL de HCl 2,0 mol L ⁻¹ , 1 min de agitação	18
325 µL de isopropanol, 87,5 µL de HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ , 87,5 µL de HCl 0,5 mol L ⁻¹ , 1 min de agitação	25
325 µL de isopropanol, 87,5 µL de HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ , 87,5 µL de HCl 2,0 mol L ⁻¹ , 1 min de agitação	27
325 µL de isopropanol, 87,5 µL de HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ , 87,5 µL de Xileno, 1 min de agitação	25
325 µL de isopropanol, 87,5 µL de HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ , 87,5 µL de Tolueno, 1 min de agitação	22
325 µL de isopropanol, 175 µL de HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ , 1 min de agitação, 10 min de US (37 kHz)	26
325 µL de isopropanol, 175 µL de HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ , 1 mL de Tolueno, 1 min de agitação	27
325 µL de isopropanol, 175 µL de HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ , 500 µL de EDTA 0,3 mol L ⁻¹ , 1 min de agitação	20

^aTodos os experimentos foram feitos com aquecimento inicial de 20 min em banho-maria a 75 ° e 15 min de centrifugação.

^bConcordância em comparação com os valores obtidos por ICP-OES após MAWD.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, é possível observar que, independente do parâmetro experimental investigado, as concordâncias obtidas para Ba foram iguais ou inferiores à 27% em comparação com o valor de referência (MAWD). Como já relatado no decorrer deste trabalho, esses resultados podem ser correlacionados à forma com que o Ba está presente no petróleo (na forma de sais insolúveis ou parcialmente solúveis, por exemplo). O aumento da temperatura pode favorecer a solubilidade desses sais no meio aquoso.

4.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E HALOGÊNIO EM PETRÓLEO APÓS DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Após a otimização dos métodos de preparo de amostras, as condições experimentais otimizadas em cada método foram aplicadas para as cinco amostras de petróleo utilizadas neste trabalho. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 10, 11 e 12.

Tabela 10 – Resultados obtidos para metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios após a aplicação dos métodos de preparo de amostras desenvolvidos para os petróleos A e B. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média \pm desvio padrão, n=3).

Elemento	Petróleo A				Petróleo B			
	Método de referência ^a	MAWD-PDC	MAE	RP-DLLME	Método de referência ^a	MAWD-PDC	MAE	RP-DLLME
Ba	< 0,17	< 0,05	< 1,0 ^b	< 1,0 ^b	< 0,17	< 0,05	< 1,0 ^b	< 1,0 ^b
Ca	118 \pm 10	116 \pm 9	107 \pm 5	106 \pm 5	< 2,50	< 0,61	< 0,08	< 14 ^b
K	< 1,80	1,37 \pm 0,14	1,49 \pm 0,13	1,32 \pm 0,12	< 1,80	< 0,35	< 0,06	< 0,04
Li	< 0,08	< 0,05	< 2,0 ^b	< 2,0 ^b	< 0,08	< 0,05	< 2,0 ^b	< 2,0 ^b
Mg	19,7 \pm 1,8	18,8 \pm 1,2	18,4 \pm 1,0	18,3 \pm 0,9	< 0,90	< 0,21	< 0,07	< 0,90
Na	153 \pm 14	143 \pm 11	138 \pm 8	145 \pm 7	< 1,95	< 0,50	< 0,10	< 0,01
Sr	3,73 \pm 0,29	3,43 \pm 0,27	3,51 \pm 0,16	3,35 \pm 0,12	< 0,25	< 0,10	< 0,01	< 3 ^b
F	< 5,0	nd	< 0,5	< 3,0	< 5,0	Nd	< 0,25	< 3,0
Cl	680 \pm 25	nd	640 \pm 35	384 \pm 8	< 5,0	Nd	< 5	< 10
Br	< 0,50	nd	0,368 \pm 0,033	< 0,02	< 0,50	Nd	< 2 ^b	< 0,02
I	0,924 \pm 0,083	nd	0,473 \pm 0,009	< 2 ^b	< 0,05	Nd	< 0,75 ^b	< 2 ^b

^aMAWD: Metais; MIC: Halogênios

^bng g⁻¹

nd: Não determinado

Tabela 11 – Resultados obtidos para metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios após a aplicação dos métodos de preparo de amostras desenvolvidos para os petróleos C e D. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média \pm desvio padrão, n=3).

Elemento	Petróleo C				Petróleo D			
	Método de referência*	MAWD-PDC	MAE	RP-DLLME	Método de referência*	MAWD-PDC	MAE	RP-DLLME
Ba	1,94 \pm 0,11	1,99 \pm 0,12	1,93 \pm 0,04	0,490 \pm 0,005	0,318 \pm 0,003	0,321 \pm 0,005	nd	nd
Ca	1157 \pm 50	1149 \pm 62	1094 \pm 80	1123 \pm 60	549 \pm 40	519 \pm 25	nd	nd
K	46,5 \pm 2,3	47,2 \pm 2,6	46,1 \pm 2,6	44,8 \pm 1,8	27,4 \pm 2,2	28,0 \pm 2,8	nd	nd
Li	3,27 \pm 0,14	3,57 \pm 0,24	3,31 \pm 0,11	3,18 \pm 0,19	0,236 \pm 0,019	0,226 \pm 0,009	nd	nd
Mg	99,3 \pm 4,9	106 \pm 6	103 \pm 5	95,9 \pm 3,8	143 \pm 10	127 \pm 8	nd	nd
Na	6990 \pm 350	7460 \pm 400	6850 \pm 250	7153 \pm 260	1454 \pm 88	1519 \pm 66	nd	nd
Sr	11,4 \pm 0,5	11,7 \pm 0,6	12,1 \pm 0,7	11,1 \pm 0,3	15,4 \pm 1,3	14,4 \pm 0,5	nd	nd
F	< 5,0	nd	< 0,5	< 3,0	< 5	nd	nd	nd
Cl	14340 \pm 820	nd	15280 \pm 690	14973 \pm 550	4510 \pm 200	nd	nd	nd
Br	6,00 \pm 0,30	nd	6,07 \pm 0,25	6,09 \pm 0,15	6,18 \pm 0,75	nd	nd	nd
I	1,10 \pm 0,05	nd	1,03 \pm 0,05	< 2 ^b	3,36 \pm 0,19	nd	nd	nd

Tabela 12 – Resultados obtidos para metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios após a aplicação dos métodos de preparo de amostras desenvolvidos para o petróleo E. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média \pm desvio padrão, n=3).

Elemento	Petróleo E			
	Método de referência ^a	MAWD-PDC	MAE	RP-DLLME
Ba	< 0,17	< 0,05	< 1,0**	nd
Ca	575 \pm 30	564 \pm 40	339 \pm 35	nd
K	252 \pm 22	229 \pm 25	241 \pm 26	nd
Li	2,86 \pm 0,24	2,78 \pm 0,18	2,29 \pm 0,08	nd
Mg	949 \pm 50	890 \pm 55	759 \pm 25	nd
Na	8343 \pm 427	8482 \pm 453	6600 \pm 250	nd
Sr	34,4 \pm 1,8	31,6 \pm 2,5	20,7 \pm 1,0	nd
F	< 5	nd	< 0,5	nd
Cl	17200 \pm 1273	nd	15900 \pm 750	nd
Br	52,9 \pm 2,9	nd	53,8 \pm 4,6	nd
I	4,62 \pm 0,30	nd	4,01 \pm 0,38	nd

^aMAWD: Metais; MIC: Halogênios

^b ng g^{-1}

nd: Não determinado

De uma maneira geral, como já mencionado, o petróleo é considerado uma matriz muito complexa. Embora a proporção de carbono e hidrogênio varie pouco de petróleo para petróleo, outras características, como a densidade, o teor de água e o teor de sedimentos podem variar muito. Dessa forma, levando em consideração as diferentes características físico-químicas das amostras utilizadas neste trabalho, vários pontos podem ser observados a partir da aplicação dos métodos de preparo de amostras desenvolvidos.

De acordo com os resultados obtidos e apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12 pode-se observar que o método da MAWD-PDC pôde ser aplicado para as cinco amostras de petróleo utilizadas neste trabalho para a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Não foram observadas diferenças significativas (teste *t*-student, nível de confiança de 95%) entre os valores obtidos após a MAWD-PDC em comparação com os valores de referência obtidos após a MAWD. A MAWD-PDC também pode ser aplicada para a posterior determinação de outros metais, os quais se encontram associados a moléculas orgânicas, como Ni e V, por exemplo, uma vez que a matriz é completamente oxidada. Adicionalmente, o método da MAWD-PDC apresentou menores LOQs quando comparados ao método da MAWD. É importante ressaltar que a MAWD-PDC foi aplicada para petróleos com diferentes °API (9,5 a 28,8) usando massas relativamente elevadas de amostra (1,2 g). Essa é uma das principais vantagens do método proposto. Entretanto, como esperado, este método não pode ser aplicado para a posterior determinação de halogênios, uma vez que estes podem ser facilmente perdidos por volatilização quando ácidos concentrados são usados durante o preparo da amostra.

No caso do petróleo A, utilizando a MAE e a RP-DLLME, foi possível a extração de todos os metais alcalinos, alcalino-terrosos. Embora a concentração de K tenha ficado abaixo do LOQ utilizando o método da MAWD-PDC ($< 0,35 \mu\text{g g}^{-1}$), utilizando a MAE e a RP-DLLME foi possível a sua quantificação e não foram observadas diferenças significativas (teste *t*-student, nível de confiança de 95%) comparando os resultados obtidos pelos dois métodos. No caso do Cl utilizando a MAE, o resultado não apresentou diferença significativa (teste *t*-student, nível de confiança de 95%) em comparação com os valores de referência. No entanto, aplicando a RP-DLLME, a concordância de Cl em comparação com o valor de referência foi de 56%. No caso do I, a concentração ficou abaixo do LOQ da técnica

de ICP-MS ($< 2 \text{ ng g}^{-1}$) após a aplicação da RP-DLLME. No entanto, utilizando a MAE, a concordância para I foi de 56% em comparação com o valor de referência (MIC).

Após a aplicação dos métodos de preparo de amostras desenvolvidos (MAWD-PDC, MAE e RP-DLLME) para o petróleo B, a concentração de todos os metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios ficaram abaixo dos LOQs mesmo utilizando uma elevada massa de amostra (10 g, no caso da MAE e RP-DLLME). Ainda, no caso do petróleo D, apenas o método da MAWD-PDC foi aplicado e considerado adequado para a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Em relação ao petróleo D, os problemas observados após a aplicação dos métodos de extração (MAE e RP-DLLME) impedindo a aplicação dos mesmos, podem ser associados à elevada densidade ($^{\circ}\text{API } 15,34$) e ao baixo teor de água (2,7%) da amostra.

Conforme mencionado no decorrer deste estudo, o petróleo C foi utilizado para a otimização de todos os métodos de preparo de amostras desenvolvidos. De acordo com os resultados obtidos para os metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios, com exceção do Ba e I no método da RP-DLLME, não foram observadas diferenças estatísticas significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos em todos os métodos de preparo de amostra aplicados para este petróleo.

Em relação ao petróleo E, por sua vez, o método da RP-DLLME não foi adequado devido à alta viscosidade da matriz. Por outro lado, aplicando a MAE, concordâncias de 92, 102 e 87% foram obtidas para Cl, Br e I em comparação com os valores obtidos após a MIC. No caso dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, concordâncias de 59, 96, 80, 80, 79 e 60% (Ca, K, Li, Mg, Na e Sr, respectivamente) foram obtidas em comparação com os valores de referência (MAWD). Embora a extração não tenha sido adequada para todos os metais alcalinos e alcalino-terrosos, algumas condições ainda podem ser investigadas (como o tempo de extração) para tornar a MAE um método mais abrangente. Mesmo sendo um petróleo pesado ($^{\circ}\text{API } 9,5$), o petróleo E possui um alto teor de água (79%). Essa característica pode ter influência na eficiência da extração, uma vez que os sais solúveis são carregados juntamente com a água na separação das fases água/óleo durante o aquecimento.

Por fim, é importante ressaltar que para F todos os petróleos apresentaram concentração abaixo do LOQ empregando as técnicas de IC e ISE, respectivamente (5 e 50 $\mu\text{g g}^{-1}$) para todos os métodos de preparo de amostras investigados.

4.4 LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO

Com a utilização das técnicas de ICP-OES, ICP-MS, titulação potenciométrica, IC e ISE para a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios, foram obtidos limites de quantificação (LOQs) relativamente baixos para os métodos de preparo de amostras avaliados. Os LOQs obtidos expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ foram calculados a partir do desvio padrão de 10 leituras do branco, levando em consideração a máxima massa de amostra utilizada e o volume final de aferição para cada método proposto. Ainda, é importante enfatizar que esse cálculo foi feito levando em consideração a necessidade de diluição das amostras. Os LOQs inerentes às técnicas de determinação utilizadas estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Limites de quantificação obtidos por ICP-MS, ICP-OES, ISE, IC e titulação potenciométrica após a MAWD-PDC, MAE e RP-DLLME.

Elemento	Limite de quantificação ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
	MAWD-PDC	MAE	RP-DLLME	Referência*	Técnica
Ba	0,05	1,0**	nd	0,17	ICP-OES
Ca	0,61	0,08	14**	2,50	ICP-OES
K	0,35	0,06	0,04	1,8	ICP-OES
Li	0,05	2,0**	2,0**	0,08	ICP-OES
Mg	0,21	0,07	1**	0,90	ICP-OES
Na	0,50	0,10	0,01	1,95	ICP-OES
Sr	0,10	0,01	3**	0,25	ICP-OES
Cl	nd	2,5	10	500	ICP-MS
	nd	0,25	nd	5	IC
	nd	5	10	500	Titulação
Br	nd	0,002	0,02	0,50	ICP-MS
F	nd	0,25	Nd	5	IC
	nd	0,5	3,0	50	ISE
I	nd	0,75**	nd	0,05	ICP-MS

*MAWD: metais; MIC: halogênios

** ng g^{-1}

nd: Não determinado

De uma forma geral, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, os LOQs obtidos para todos os analitos, em todos os métodos de preparo de amostras propostos foram inferiores quando comparados aos LOQs obtidos para os métodos de referência (MAWD e MIC). Esses resultados podem ser parcialmente explicados pelo uso de soluções diluídas (água e HNO₃ diluído para MAE e RP-DLLME, respectivamente), volume final de aferição (25 e 10 mL para MAWD-PDC/MAE e RP-DLLME, respectivamente) e elevada massa de amostra (1,2 e 10 g para MAWD-PDC e MAE/RP-DLLME, respectivamente).

Na maioria das vezes, os menores LOQs obtidos foram para o método da MAE. Esse resultado pode ser parcialmente explicado pelo uso de água como meio extrator e pela elevada massa de amostra utilizada. Embora nos métodos da MAE e RP-DLLME a massa máxima de amostra utilizada tenha sido 10 g, os extratos obtidos após a RP-DLLME apresentaram um elevado teor de carbono em solução (aproximadamente 21 g L⁻¹), necessitando de uma etapa de diluição (no mínimo 10 vezes) previamente à determinação de alguns elementos. Essa etapa de diluição resultou em um aumento dos LOQs do método.

4.5 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Neste trabalho, quatro métodos de preparo de amostras foram investigados para petróleo para a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES e halogênios por IC (F e Cl), ISE (F), titulação potenciométrica (Cl) e ICP-MS (Br e I). Durante o decorrer da avaliação, foi observado que a USAE não foi considerada adequada para a posterior determinação dos elementos, pois não foi possível a separação da fase aquosa do petróleo utilizando a energia ultrassônica. Na Tabela 14 pode ser observada uma comparação geral de alguns parâmetros operacionais obtidos após a otimização dos demais métodos de preparo de amostras investigados.

Tabela 14 – Comparação dos métodos de preparo de amostras investigados para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo.

Parâmetro	Métodos de preparo de amostras investigados		
	MAWD-PDC	MAE	RP-DLLME
Massa máxima de amostra, g	1,2	10 g	10 g
Solução utilizada	8 mL de HNO ₃ concentrado	15 mL de água	325 µL de isopropanol/175 µL de HNO ₃ 1 mol L ⁻¹
Teor de carbono em solução, mg L ⁻¹	3500 mg L ⁻¹	1200 mg L ⁻¹	20 g L ⁻¹
Tempo de decomposição/extração, min	1 h e 30 min	50 min	40 min
Elementos	Metais	Metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios	Metais alcalinos, alcalino-terrosos (exceto Ba), Cl e Br
Frequência analítica, 6 h*	2 amostras	3 amostras	8 amostras
Aplicabilidade para diferentes amostras	Pode ser utilizado para petróleo médio e pesado	Pode ser utilizado para petróleos médios e também com alto teor de água	Pode ser utilizado para petróleos médios
Adequabilidade das soluções obtidas para a determinação pelas técnicas analíticas disponíveis	Não necessita a diluição da amostra	Diluição das amostras devido ao teor de carbono em solução (para I)	Diluição das amostras devido ao alto teor de carbono em solução

*Considerando o tempo total de preparo, a etapa de descontaminação (no caso da MAWD-PDC e MAE) e manipulação da amostra.

Após a otimização das condições experimentais, no método da MAWD-PDC foram digeridos 1,2 g de petróleo pesado e médio usando 8 mL de HNO₃ concentrado, 270 °C e 20 min. A concentração de carbono em solução nos digeridos obtidos pela MAWD-PDC foi inferior a 3500 mg L⁻¹, permitindo a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por ICP-OES minimizando possíveis interferências. É importante ressaltar que, até o momento, não foram encontrados trabalhos na literatura que reportem a decomposição de 1,2 g de petróleo (pesado e médio) em sistemas fechados. No entanto, como esperado, este método não foi adequado para a posterior determinação de halogênios, uma vez que perdas foram observadas na determinação de Cl.

O emprego da RP-DLLME conferiu ao método um alto fator de enriquecimento dos analitos, rapidez, simplicidade no preparo de amostras e menor custo. Embora a RP-DLLME ainda não tenha apresentado resultados adequados para a posterior determinação de Ba e I, o método foi considerado adequado para os demais elementos. É importante enfatizar que esse método apresentou um melhor desempenho para petróleos médios.

A RP-DLLME usando ácido diluído também apresentou melhor desempenho para a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos, bem como Cl e Br para petróleos médios. Dessa forma, em ambos os métodos (MAE e RP-DLLME) foi possível o uso de uma solução única para a retenção e posterior quantificação de duas classes de elementos, até então, caracterizadas de formas distintas. Esse é um aspecto relevante quando se visa ao desenvolvimento de procedimentos simples, rápidos e abrangentes. Adicionalmente, os métodos da MAE e RP-DLLME permitiram o uso de elevada massa de amostra, levando a obtenção de menores LOQs, quando comparados aos métodos de decomposição apresentados neste trabalho (MAWD e MAWD-PDC). Ainda, ambos os métodos mostraram-se adequados porque não foi necessário o uso de ácidos concentrados e foi possível utilizar água (MAE) e HNO₃ diluído (RP-DLLME) nas extrações. Estes são importantes aspectos relacionados à menor geração de resíduos e consumo de reagentes.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, quatro métodos de preparo de amostras foram avaliados (MAWD-PDC, USAE, MAE e RP-DLLME) para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e halogênios em petróleo. Durante o desenvolvimento destes métodos, buscou-se simplicidade, rapidez, uso reduzido de reagentes, alta frequência analítica e, principalmente, soluções compatíveis com as técnicas analíticas disponíveis para a determinação.

Após a aplicação da norma D 6470, a concentração de Cl obtida apresentou uma concordância de 102% (teste *t*-student 95% de confiança) quando comparada com o resultado obtido por MIC. No caso da aplicação da norma D 5863, para a posterior determinação de metais, problemas relacionados à projeção da amostra (usando 20 g de petróleo) e contaminação (usando 0,5 g) foram obtidos. No entanto, algumas desvantagens inerentes a essas metodologias referem-se à suas limitações (não se aplicam para todos os metais ou halogênios), além do uso de grandes quantidades de solventes orgânicos tóxicos.

Com relação à USAE, após todas as investigações utilizando diferentes sistemas de US, foi observado que este método de preparo não foi adequado para a separação da água coexistente no petróleo. Esse resultado pode estar vinculado ao efeito da cavitação gerado pelo US, a qual pode ter ocasionado uma elevada turbulência no meio, resultando na emulsificação da água no óleo ao invés da desemulsificação, conforme o esperado.

O método da MAWD-PDC apresentou bom desempenho para a decomposição de elevada massa de petróleo pesado e médio usando 1,2 g de petróleo, 8 mL de HNO₃ concentrado e 20 min a 270 °C. No entanto, como o esperado, este método foi adequado apenas para a posterior determinação de metais.

O método da MAE, por sua vez, foi aplicado para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos, bem como para Cl, Br e I em petróleo médio, utilizando apenas 15 mL de água (solução única) como meio extrator e 20 min à 240 °C. O emprego de RP-DLLME conferiu ao método simplicidade, baixo custo e permitiu a extração de metais alcalinos, alcalino-terrosos (exceto o Ba), Cl e Br em petróleo médio. A condição otimizada da RP-DLLME consistiu no uso de 0,5 mL de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹/isopropanol (proporção de 35:65), 20 min de aquecimento em 75 °C seguido

de 1 min de agitação manual e 15 min de centrifugação. Adicionalmente, os métodos da MAE e RP-DLLME permitiram o uso de elevada massa de amostra (10 g), conferindo aos métodos LOQs muito baixos, quando relacionados à MAWD-PDC, por exemplo.

De maneira geral, no decorrer do desenvolvimento de cada método de preparo de amostra, foi possível observar que muitas vezes, durante as aplicações, algumas alterações nos procedimentos precisam ser feitas e investigadas para melhorar o desempenho do método. No entanto, se tratando de uma matriz tão complexa e com muitas peculiaridades para cada amostra de petróleo, essas modificações se fazem necessárias para tornar os métodos de preparo de amostras mais robusto.

Por fim, levando em conta todas as observações feitas no presente estudo e tendo em vista a aplicabilidade de todos os métodos de preparo de amostras avaliados, é muito importante enfatizar que a escolha por cada um deles irá depender de vários fatores, como por exemplo, das características intrínsecas a cada petróleo (densidade, viscosidade, teor de sedimentos, teor de água, por exemplo), os elementos a serem determinados, a frequência analítica e a instrumentação disponível em cada laboratório.

REFERÊNCIAS

1. Speight, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis, John Wiley & Sons., New Jersey, 2002, 41 p.
2. Farah, M. A. Petróleo e Seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações, Características de Qualidade, LTC, 2013.
3. Brasil, N. I., Araújo, M. A. S., Sousa, E. C. M. Processamento de Petróleo e Gás, LTC, 2ª ed., 2017, 6 p.
4. Adeyemo, D. J., Umar, I. M., Funtua, I. I., Thomas, S. A., Agbaji, E. B. Trace multielement content of some crude oils by instrumental neutron activation analysis techniques, *Instrumentation Science & Technology* 32 (2004) 681-687.
5. Adeyemo, D. J., Umar, I. M., Jonah, S. A., Thomas, S. A., Agbaji, E. B., Akaho, E. H. K. Trace elemental analysis of Nigerian crude oils by INAA using miniature neutron source reactor, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261 (2004) 229-231.
6. Doyle, A., Saavedra, A., Tristão, M. L. B., Nele, M., Aucélio, R. Q. Direct chlorine determination in crude oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry: An improved method based on a proper strategy for sample homogenization and calibration with inorganic standards, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011) 368-372.
7. Pessoa, H. M., Hauser-Davis, R. A., Campos, R. C., Castro, E. V. R., Carneiro, M. T. W. D., Brandão, G. P. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1568-1573.
8. Seeger, T. S., Machado, E. Q., Flores, E. M. M., Mello, P. A., Duarte, F. A. Direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry - feasibility of Na and K determination in desalted crude oil, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 141 (2018) 28-33.
9. Seeger, T. S., Muller, E. I., Mesko, M. F., Duarte, F. A. Magnesium and calcium determination in desalted crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fuel* 236 (2019) 1483-1488.
10. Enders, M. S. P., Gomes, A. O., Oliveira, R. F., Guimarães, R. C. L., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Muller, E. I. Determination of chlorine in crude oil by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using AlCl, InCl, and SrCl molecules, *Energy & Fuels* 30 (2016) 3637-3643.

11. ASTM, Standard test method for determination of nickel, vanadium, iron and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry (D 5863-00): American National Standard, 2000.
12. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
13. Mello, P., Pereira, J., Moraes, D., Dressler, V., Flores, E. M. M., Knapp, G. Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009).
14. Souza, R. M., Saraceno, A. L., Silveira, C. L. P., Aucélio, R. Q. Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1345-1349.
15. Poirier, L., Nelson, J., Leong, D., Berhane, L., Hajdu, P., Lopez-Linares, F. Application of ICP-MS and ICP-OES on the determination of nickel, vanadium, iron, and calcium in petroleum crude oils via direct dilution, *Energy & Fuels* 30 (2016) 3783-3790.
16. Nelson, J., Poirier, L., Lopez-Linares, F. Determination of chloride in crude oils by direct dilution using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 34 (2019) 1433-1438.
17. Robaina, N. F., Feiteira, F. N., Cassella, A. R., Cassella, R. J. Determination of chloride in Brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking, *Journal of Chromatography A* 1458 (2016) 112-117.
18. ASTM, Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method) (D 6470-99): American National Standard, 2015.
19. Flores, E. M. M. Microwave-assisted sample preparation for trace element determination, Elsevier, 1^a ed., Amsterdam, 2014.
20. Krug, F. J., Rocha, F. R. P. Métodos de Preparo de Amostras Para Análise Elementar, 3^a ed., São Paulo, 2016.
21. Trevelin, A. M., Marotto, R. E. S., Castro, E. V. R., Brandão, G. P., Cassella, R. J., Carneiro, M. T. W. D. Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Microchemical Journal* 124 (2016) 338-343.
22. Antes, F. G., Santos, M. d. F. P., Lourenço Guimarães, R. C., Gottfried Paniz, J. N., Flores, E. M. M., Dressler, V. L. Heavy crude oil sample preparation by

- pyrohydrolysis for further chlorine determination, *Analytical Methods* 3 (2011) 288-293.
23. Druzian, G. T., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Mesko, M. F., Duarte, F. A., Flores, E. M. M. Rare earth element determination in heavy crude oil by USN-ICP-MS after digestion using a microwave-assisted single reaction chamber, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 1185-1191.
 24. Yang, W., Casey, J. F., Gao, Y. A new sample preparation method for crude or fuel oils by mineralization utilizing single reaction chamber microwave for broader multi-element analysis by ICP techniques, *Fuel* 206 (2017) 64-79.
 25. Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Fonseca, T. C. O., Dressler, V. L., Flores, E. M. M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion, *Microchemical Journal* 96 (2010) 4-11.
 26. Mello, P. A., Barin, J. S., Duarte, F. A., Bizzi, C. A., Diehl, L. O., Muller, E. I., Flores, E. M. M. Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.
 27. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil - A review, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.
 28. Mesko, M. F., Costa, V. C., Picoloto, R. S., Bizzi, C. A., Mello, P. A. Halogen determination in food and biological materials using plasma-based techniques: challenges and trends of sample preparation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 1243-1261.
 29. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.
 30. ASTM. Standard Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants (D 4175-18): American National Standard, 2018.
 31. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acessado em: 23/12/2019.
 32. Lewan, M. D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (1984) 2231-2238.
 33. Mohammad, A. K. T., Hameed, A. T., Alhamdany, M. A., Al Azzam, K. M., Talk, G. A. Characterization and screening of metals, metalloids and biomarkers in crude oil by ICP-MS/OES, and GC-MS techniques after

- digestion by microwave-induced combustion, *Biomedical Chromatography* 33 (2019) 23.
34. Souza, M., Silva, F., Matos, W., Ferreira, R. Optimization of the ICP OES operational parameters for determination of metals in heavy crude oil after microwave digestion, *Revista Virtual de Química* 9 (2017) 1658-1671.
 35. Sousa, J. M., Cassella, R. J., Lepri, F. G. Evaluation of extraction induced by emulsion breaking for Ni and V extraction from off-shore Brazilian crude oils, *Energy & Fuels* 33 (2019) 10435-10441.
 36. Moraes, D. P., Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Barin, J. S., Mesko, M. F., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M. Microwave-assisted procedure for salinity evaluation of heavy crude oil emulsions, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.
 37. Sánchez, R., Todolí, J. L., Lienemann, C. P., Mermet, J. M. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 88 (2013) 104-126.
 38. Arruda, M. A. Z. Trends in Sample Preparation, Nova Science Publishers, New York, 2006, 8 p.
 39. Knapp, G., Maichin, B., Fecher, P., Hasse, S., Schramel, P. Iodine determination in biological materials options for sample preparation and final determination, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 362 (1998) 508-513.
 40. Chimin, R., Castro, E., Lima, T., Machado, F., Gomes, A., Guimarães, R., Malacarne, M. Development of method for monitoring of chloride release in the oil refining processes, *Petroleum Science and Technology* 34 (2016) 726-731.
 41. Duyck, C., Miekeley, N., Porto, C. L. S., Aucélio, R. Q., Campos, R. C., Grinberg, P., Brandão, G. P. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 939-951.
 42. Oliveira, M. S., Ribeiro, M. A., Carneiro, M. T. W. D., Athayde, G. P. B., Castro, E. V. R., Silva, F. L. F., Matos, W. O., Queiroz Ferreira, R. Evaluation and determination of chloride in crude oil based on the counterions Na, Ca, Mg, Sr and Fe, quantified via ICP-OES in the crude oil aqueous extract, *Fuel* 154 (2015) 181-187.
 43. Vieira, L. V., Marchezi, T. T. B., Castro, E. V. R., Brandão, G. P., Carneiro, M. T. W. D. Metals determination in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using nanoemulsification as sample preparation, *Fuel* 244 (2019) 352-358.
 44. ASTM. Standard test method for salts in crude oil (electrometric method) (ASTM 3230-19): American National Standard, 2019.

45. Bizzi, C. A., Flores, E. M. M., Picoloto, R. S., Barin, J. S., Nobrega, J. A. Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid, *Analytical Methods* (2010) 734-738.
46. Anton Paar, Áustria, Multiwave 7000[®], Microwave Sample Preparation. Disponível em: <https://www.anton-paar.com/corpen/products/detaisl/microwave-digestion-system-multiwave-7000/>.
47. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G. Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.
48. Pereira, J. S. F., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Guimarães, R. C. L., Guarnieri, R. A., Fonseca, T. C. O., Flores, E. M. M. Microwave-induced combustion of crude oil for further rare earth elements determination by USN-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.
49. Pereira, L. S. F., Iop, G. D., Flores, E. M. M., Burrow, R. A., Mello, P. A., Duarte, F. A. Strategies for the determination of trace and toxic elements in pitch: Evaluation of combustion and wet digestion methods for sample preparation, *Fuel* 163 (2016) 175-179.
50. Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Barin, J. S., Knapp, G. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 1865-1870.
51. Rondan, F. S., Henn, A. S., Mello, P. A., Perez, M., Bullock, L. A., Parnell, J., Feldmann, J., Flores, E. M. M., Mesko, M. F. Determination of Se and Te in coal at ultra-trace levels by ICP-MS after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 34 (2019) 998-1004.
52. Krzyzaniak, S. R., Iop, G. D., Holkem, A. P., Flores, E. M. M., Mello, P. A. Determination of inorganic contaminants in carbon nanotubes by plasma-based techniques: Overcoming the limitations of sample preparation, *Talanta* 192 (2019) 255-262.
53. Krzyzaniak, S. R., Santos, R. F., Dalla Nora, F. M., Cruz, S. M., Flores, E. M. M., Mello, P. A. Determination of halogens and sulfur in high-purity polyimide by IC after digestion by MIC, *Talanta* 158 (2016) 193-197.
54. Romarís-Hortas, V., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, P. Microwave assisted extraction of iodine and bromine from edible seaweed for inductively coupled plasma-mass spectrometry determination, *Talanta* 79 (2009) 947-952.
55. Nóbrega, J. A., Santos, M. C., Sousa, R. A., Cadore, S., Barnes, R. M., Tatro, M. Sample preparation in alkaline media, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 465-495.

56. Luque de Castro, M. D., Capote, P. F. Analytical Applications of ultrasound, 1st ed., Spain, 2006.
57. Picoloto, R. S., Doneda, M., Flores, E. L. M., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Mello, P. A. Simultaneous determination of bromine and iodine in milk powder for adult and infant nutrition by plasma based techniques after digestion using microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 107 (2015) 86-92.
58. Grindlay, G., Mora, J., de Loos-Vollebregt, M., Vanhaecke, F. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 42-49.
59. Rezaee, M., Yamini, Y., Faraji, M. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method, *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 2342-2357.
60. Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals - A review, *Analytica Chimica Acta* 658 (2010) 107-119.
61. López-García, I., Vicente-Martínez, Y., Hernández-Córdoba, M. Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid–liquid microextraction, *Talanta* 124 (2014) 106-110.
62. Seeger, T. S., Rosa, F. C., Bizzi, C. A., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Duarte, F. A. Feasibility of dispersive liquid-liquid microextraction for extraction and preconcentration of Cu and Fe in red and white wine and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 136-140.
63. Rosa, F. C., Duarte, F. A., Paniz, J. N. G., Heidrich, G. M., Nunes, M. A. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L. Dispersive liquid-liquid microextraction: An efficient approach for the extraction of Cd and Pb from honey and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal* 123 (2015) 211-217.
64. Lourenço, E. C., Eyng, E., Bittencourt, P. R. S., Duarte, F. A., Picoloto, R. S., Flores, E. L. M. A simple, rapid and low cost reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel, *Talanta* 199 (2019) 1-7.
65. Dairi, S., Galeano-Díaz, T., Acedo-Valenzuela, M. I., Godoy-Caballero, M. P., Dahmoune, F., Remini, H., Madani, K. Monitoring oxidative stability and phenolic compounds composition of myrtle-enriched extra virgin olive during heating treatment by flame, oven and microwave using reversed phase dispersive liquid–liquid microextraction (RP-DLLME)-HPLC-DAD-FLD method, *Industrial Crops and Products* 65 (2015) 303-314.

66. Hashemi, P., Nazari, F. S., Ghasvand, A. R. Reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction with multivariate optimization for sensitive HPLC determination of tyrosol and hydroxytyrosol in olive oil, *Analytical Sciences* 27 (2011) 943-947.
67. Kalschne, D. L., Canan, C., Barin, J. S., Picoloto, R. S., Leite, O. D., Flores, E. L. M. Reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) as a green sample preparation method for multielement determination in fish oil by ICP-OES, *Food Analytical Methods* (2019).
68. Orvini, E., Speziali, M. Applicability and limits of instrumental neutron activation analysis: state of the art in the year 2000, *Microchemical Journal* 59 (1998) 160-172.
69. Olsen, S. D., Filby, R. H., Brekke, T., Isaksen, G. H. Determination of trace elements in petroleum exploration samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis, *Analyst* 120 (1995) 1379-1390.
70. Duyck, C., Miekeley, N., Silveira, C. L. P., Szatmari, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1979-1990.
71. Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Spadua, L. C., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Dressler, V. L. Fluoride determination in carbon nanotubes by ion selective electrode, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 1193-1198.
72. Bu, X., Wang, T., Hall, G. Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003) 1443-1451.
73. Azua, N. L. J., Behrens, A., Raab, A., Krupp, E. M., Feldmann, J. Plasma processes to detect fluorine with ICPMS/MS as $[M-F]^+$: an argument for building a negative mode ICPMS/MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 33 (2018) 1304-1309.
74. Yamada, N. Handbook of ICP-QQQ Applications using the Agilent 8800 and 8900, 4 ed., 2019, 221-223.
75. Tagami, K., Uchida, S., Hirai, I., Tsukada, H., Takeda, H. Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition, *Analytica Chimica Acta* 570 (2006) 88-92.
76. Muller, A. L. H., Bizzi, C. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Flores, E. M. M., Muller, E. I. Bromine and chlorine determination in cigarette tobacco using microwave-induced combustion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22 (2011) 1649-1655.

77. Leclercq, A., Nonell, A., Todoli, J. L. T., Bresson, C., Vio, L., Vercouter, T., Chartier, F. Introduction of organic/hydro-organic matrices in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry: a tutorial review. Part I. Theoretical considerations, *Analytica Chimica Acta* 885 (2015) 33-56.
78. Leclercq, A., Nonell, A., Todolí, J. L. T., Bresson, C., Vio, L., Vercouter, T., Chartier, F. Introduction of organic/hydro-organic matrices in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry: A tutorial review. Part II. Practical considerations, *Analytica Chimica Acta* 885 (2015) 57-91.
79. Vogel, A. I. *Análise Química Quantitativa*, LTC, São Paulo, 2002, 462 p.
80. Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa* LTC, Rio de Janeiro, 2012, 886 p.
81. Muller, A. L. H., Muller, C. C., Antes, F. G., Barin, J. S., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Muller, E. I. Determination of bromide, chloride, and fluoride in cigarette tobacco by ion chromatography after microwave-induced combustion, *Analytical Letters* 45 (2012) 1004-1015.
82. Frant, M., Ross, J. W. Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies, *Analytical Chemistry* 40 (1968) 1169-1171.
83. Pinto, R. U. Desenvolvimento de método para desemulsificação de petróleos leves empregando radiação micro-ondas, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2019.
84. Enders, M. S. P., Anschau, K. F., Doneda, M., Druzian, G. T., Gomes, A. O., Guimaraes, R. C. L., Flores, E. M. M., Muller, E. I. Characterization of inorganic solids present in Brazilian crude oil emulsions using Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (EDS): evaluation of the effect of solvents, *Energy & Fuels* (2020).
85. Antes, F. G. Desemulsificação de petróleo assistida por ultrassom e posterior caracterização das fases água e óleo, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011.
86. Bizzi, C. A., Flores, E. L. M., Nobrega, J. A., Oliveira, J. S. S., Schmidt, L., Mortari, S. R. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 332-338.
87. Anton Paar, Áustria, Multiwave 3000[®], Microwave Sample Preparation. Disponível em: <http://www.anton-paar.com/br-pt/>.
88. Kalschne, D. L., Canan, C., Beato, M. O., Leite, O. D., Moraes Flores, E. L. A new and feasible analytical method using reversed-phase dispersive liquid-

- liquid microextraction (RP-DLLME) for further determination of nickel in hydrogenated vegetable fat, *Talanta* 208 (2020) 120409.
89. Mendes, A. L. G., Nascimento, M. S., Picoloto, R. S., Flores, E. M. M., Mello, P. A. A sample preparation method for fluoride detection by potentiometry with ion-selective electrode in medicinal plants, *Journal of Fluorine Chemistry* 231 (2020) 109459.
 90. Yang, X., Tan, W., Tan, X. Demulsification of crude oil emulsion via ultrasonic chemical method, *Petroleum Science and Technology* 27 (2009) 2010-2020.
 91. Novo, D., La Rosa, Pereira, R. M., Henn, A. S., Costa, V. C., Flores, E. M. M., Mesko, M. F. Are there feasible strategies for determining bromine and iodine in human hair using interference-free plasma based-techniques?, *Analytica Chimica Acta* 1060 (2019) 45-52.
 92. Muller, E. I., Souza, J. P., Anschau, K. F., Enders, M. S. P., Muller, A. L. H., Mortari, S. R., Duarte, F. A. Determination of Br, Cl and I in honey using ICP-based techniques following microwave-assisted wet digestion with alkaline H₂O₂ in a single reaction chamber, *Analytical Methods* 9 (2017) 649-654.
 93. Iop, G. D., Krzyzaniak, S. R., Silva, J. S., Flores, E. M. M., Costa, A. B., Mello, P. A. Feasibility of microwave-assisted ultraviolet digestion of polymeric waste electrical and electronic equipment for the determination of bromine and metals (Cd, Cr, Hg, Pb and Sb) by ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 1789-1797.