

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

Felipe de Almeida Silva

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO MINIATURIZADA
PARA DETERMINAÇÃO DE Li, Na, K, Ba, Ca, Mg E Sr
EM PETRÓLEO POR ICP-OES**

Santa Maria, RS
2022

Felipe de Almeida Silva

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO MINIATURIZADA PARA
DETERMINAÇÃO Li, Na, K, Ba, Ca, Mg E Sr EM PETRÓLEO
POR ICP-OES**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rochele Sogari Picoloto

Santa Maria, RS
2022

Silva, Felipe de Almeida
Extração líquido-líquido miniaturizada para determinação de Li, Na, K, Ba, Ca,
Mg e Sr em petróleo por ICP-OES / Felipe de Almeida Silva. - 2022.
96 p.; 30cm

Orientadora: Rochele Sogari Picoloto
Coorientadora: Paola de Azevedo Mello
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de
Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, Santa Maria,
RS, 2022.

1. Petróleo 2. Preparo de amostra 3. extração líquido-líquido 4. Miniaturizado
I. Sogari Picoloto, Rochele II. Azevedo Mello, Paola III. Título.

Felipe de Almeida Silva

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO MINIATURIZADA PARA DETERMINAÇÃO
DE Li, Na, K, Ba, Ca, Mg E Sr EM PETRÓLEO POR ICP-OES**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Aprovado em 27 de outubro de 2022:

Rochele Sogari Picoloto, Dr.^a (UFSM)
(Presidente/Orientadora)

Fábio Andrei Duarte, Dr. (UFSM)

Éder Lisandro de Moraes Flores, Dr. (UTFPR)

DECLARAÇÃO

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

Felipe de Almeida Silva

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 realização deste trabalho.

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

A Prof^a. Dr^a **Rochele Sogari Picoloto**, pela orientação neste trabalho, pela amizade e apoio durante estes anos de convívio, por todo conhecimento transmitido e por ser uma ótima profissional.

A Prof^a. Dr^a **Paola de Azevelo Mello**, pela co-orientação neste trabalho e por todas as contribuições feitas para o aperfeiçoamento do trabalho.

Ao Prof. Dr. **Fábio Andrei Duarte** pela participação das bancas de qualificação e defesa e pelas sugestões, que contribuíram para o melhor desempenho do trabalho.

A Prof^a. Dr^a **Jussiane Souza da Silva**, pela participação da banca de qualificação e pelas contribuições para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Éder Lisandro de Moraes Flores** pela participação da banca examinadora, contribuindo para melhores discussões e aperfeiçoamento do trabalho.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir** e **Miguel** pelo auxílio durante todo o período do mestrado.

A **Beatriz Ribeiro Rigui** que muito ajudou, participou e contribuiu para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos meus **familiares** e **amigos**, pelo apoio incondicional, pelo suporte e por sempre acreditarem em mim.

RESUMO

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO MINIATURIZADA PARA DETERMINAÇÃO DE Li, Na, K, Ba, Ca, Mg E Sr EM PETRÓLEO POR ICP-OES

AUTOR: Felipe de Almeida Silva
ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Rochele Sogari Picoloto

Nesse estudo foi desenvolvido um método miniaturizado de extração líquido-líquido combinado com o ultrassom (US-LLE) para a extração e posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr por ICP-OES em petróleos. Para o desenvolvimento do método proposto, foram avaliados os seguintes parâmetros, os quais influenciam na eficiência da extração: tipo de solução extratora, tipo de agitação e tempo agitação (manual, vórtex e ultrassom), 2 extrações consecutivas, adição de tolueno na amostra, temperatura e tempo de aquecimento da amostra, volume e concentração da solução extratora, massa de amostra, tempo de aplicação do US, tempo de centrifugação, uso de desemulsificante e tempo de sedimentação. A exatidão do método proposto foi avaliada pela comparação com os resultados obtidos após aplicação do método de referência de digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema de câmara única de reação (MAWD-SRC) e determinação por ICP-OES. Os digeridos obtidos pelo método de referência (MAWD-SRC) também foram determinados por F AAS, os quais não apresentaram diferença significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) quando comparados aos valores obtidos por ICP-OES. Resultados quantitativos foram obtidos para todos os analitos empregando o método miniaturizado de US-LLE com as seguintes condições: i) temperatura e tempo de aquecimento da amostra: 80 °C e 2 min, ii) massa de amostra: 2 g, iii) 500 µL de tolueno contendo 50 mg L⁻¹ de desemulsificante (Dissolvan 961), iv) solução extratora: 500:500 µL de HNO₃:HCl 1,0 mol L⁻¹, v) agitação manual: 60 s, vi) tempo de aplicação do US: 10 min, vii) tempo de sedimentação: 15 min a 80 °C e viii) tempo de centrifugação: 10 min. Além disso, a exatidão também foi avaliada a partir de ensaios de recuperação com adição dos analitos na faixa de concentração contida na amostra. Foram obtidas recuperações quantitativas de 94 a 101% para todos os analitos e RSDs inferiores a 6%. Os limites de quantificação para o método proposto foram 0,0120, 0,850, 0,0200, 0,130, 2,50, 3,10 e 0,100 µg g⁻¹ para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr, respectivamente. O método proposto foi adequado para a extração e posterior quantificação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo e apresentou boa exatidão e precisão. Além disso, o método proposto apresentou diversas vantagens como a possibilidade de utilizar uma solução extratora diluída, a qual possibilitou reduzir cerca de 160 vezes a quantidade de ácidos e, conseqüentemente, a geração de resíduos foi reduzida drasticamente em comparação ao método de referência. Além disso, a frequência analítica foi aumentada 7 vezes e o volume de ácidos foi reduzido cerca de 160 vezes. Ainda, o método se mostrou simples, de fácil operação e de baixo custo para ser empregado na análise de rotina em laboratórios de controle de qualidade na indústria petroquímica.

Palavras-chave: Petróleo. Metais alcalinos e alcalino-terrosos. Preparo de amostra. Extração líquido-líquido. Ultrassom. ICP-OES.

ABSTRACT

MINIATURIZED LIQUID-LIQUID EXTRACTION FOR FURTHER Li, Na, K, Ba, Ca, Mg, and Sr DETERMINATION IN CRUDE OIL BY ICP-OES

AUTHOR: Felipe de Almeida Silva
ADVISOR: Prof^a. Dr^a. Rochele Sogari Picoloto

In this study, a miniaturized ultrasound combined liquid-liquid extraction (US-LLE) method was developed for the extraction and subsequent Li, Na, K, Ba, Ca, Mg and Sr determination by ICP-OES in crude oils. For the development of the proposed method, the following parameters, which influence the efficiency of the extraction, were evaluated: type of extraction solution, agitation type and agitation time (manual, vortex and ultrasound), 2 consecutive extractions, addition of toluene to the sample, sample temperature and heating time, volume and concentration of the extraction solution, sample mass, US application time, centrifugation time, use of demulsifier, and sedimentation time. The accuracy of the proposed method was evaluated by comparison with the results obtained after applying the reference method of microwave radiation assisted wet digestion in a single reaction chamber system (MAWD-SRC) and determination by ICP-OES. The digests obtained by the reference method (MAWD-SRC) were also determined by F AAS, which showed no significant difference (t-Student test, 95% confidence level) when compared to the values obtained by ICP-OES. Quantitative results were obtained for all analytes employing the miniaturized US-LLE method with the following conditions: i) sample temperature and heating time: 80 °C and 2 min, ii) sample mass: 2 g, iii) 500 µL of toluene containing 50 mg L⁻¹ of demulsifier (Dissolvan 961), iv) extraction solution: 500:500 µL of HNO₃:HCl 1.0 mol L⁻¹, v) manual stirring: 60 s, vi) US application time: 10 min, vii) sedimentation time: 15 min at 80 °C, and viii) centrifugation time: 10 min. In addition, the accuracy was also evaluated from recovery tests with addition of the analytes in the concentration range contained in the sample. Quantitative recoveries of 94 to 101% were obtained for all analytes and RSDs of less than 6%. The limits of quantification for the proposed method were 0.0120, 0.850, 0.0200, 0.130, 2.50, 3.10 and 0.100 µg g⁻¹ for Li, Na, K, Ba, Ca, Mg and Sr, respectively. The proposed method was suitable for the extraction and subsequent quantification of Li, Na, K, Ba, Ca, Mg and Sr in crude oil samples and showed satisfactory accuracy and precision. In addition, the proposed method presented several advantages such as the possibility of using a diluted extraction solution, which made it possible to reduce the amount of acids about 160 times and consequently the generation of waste was drastically reduced compared to the reference method. In addition, the analytical frequency was increased 7 times and the acid volume was reduced about 160 times. Furthermore, the method proved to be simple, easy to operate, and inexpensive to use for routine analysis in quality control laboratories in the petrochemical industry.

Keywords: Crude oil. Sample preparation. Alkali metals and alkaline earth. Liquid-liquid extraction. Ultrasound. ICP-OES.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Fluxograma dos procedimentos experimentais avaliados..... | 44 |
| Figura 2 – Procedimento experimental do método de LLE miniaturizado. | 45 |
| Figura 3 – Aspecto visual das fases aquosa e orgânica após aplicação da LLE. (A) água, (B) HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ , (C) HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ , (D) HNO ₃ 2,0 mol L ⁻¹ , (E) HNO ₃ 4,0 mol L ⁻¹ , (F) HNO ₃ :HCl 0,5 mol L ⁻¹ , (G) HNO ₃ :HCl 1,0 mol L ⁻¹ e (H) HNO ₃ :HCl 2,0 mol L ⁻¹ | 53 |
| Figura 4 – Fase aquosa contendo os analitos após ser coletada com uma microseringa de 1000 µL. | 54 |
| Figura 5 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação do tipo e concentração de solução extratora utilizada no método de LLE miniaturizado. Determinação dos analitos por ICP-OES. A linha tracejada representa 100% de concordância com os valores de referência obtidos por MAWD-SRC e ICP-OES. n=3. | 55 |
| Figura 6 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr usando agitação manual e por vórtex. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3..... | 58 |
| Figura 7 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr empregando duas extrações consecutivas. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3 | 60 |
| Figura 8 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr empregando a adição de 500 µL de tolueno na amostra. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3..... | 62 |
| Figura 9 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr empregando o US após a etapa de agitação manual (US-LLE). Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3..... | 64 |
| Figura 10 – Procedimento experimental para o método de LLE combinado com US. | 65 |
| Figura 11 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação da temperatura do banho de aquecimento utilizada na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por | |

| | |
|---|----|
| ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3 | 67 |
| Figura 12 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação do tempo de aquecimento da amostra. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3..... | 68 |
| Figura 13 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr na avaliação do volume e tipo de solução extratora empregada na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3 | 70 |
| Figura 14 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr da avaliação da massa de amostra empregada na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3..... | 72 |
| Figura 15 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr da avaliação do tempo de agitação manual empregada na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3 | 74 |
| Figura 16 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação do tempo de centrifugação empregado na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3 | 75 |
| Figura 17 – Aspecto da separação das fases obtidas por US-LLE empregando a condição otimizada..... | 77 |
| Figura 18 – Aspecto visual da separação das fases obtidas por US-LLE usando desmulsificante e etapa de sedimentação..... | 79 |
| Figura 19 – Aspecto visual do extrato após a otimização do método de US-LLE proposto. | 84 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Composição elementar média do petróleo. | 20 |
| Tabela 2 – Classificação do petróleo de acordo com a densidade. | 21 |
| Tabela 3 – Métodos de preparo de amostras empregados para a determinação de metais em amostras de petróleo. | 26 |
| Tabela 4 – Condições operacionais utilizadas na determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr, C e Y por ICP-OES e Ca, Mg, K e Na por F AAS. | 39 |
| Tabela 5 – Propriedades dos petróleos utilizados neste trabalho. | 41 |
| Tabela 6 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr por ICP-OES após MAWD-SRC (média ± desvio padrão, n=3). | 49 |
| Tabela 7 – Resultados obtidos para Na, K, Ca e Mg por ICP-OES e F AAS após MAWD-SRC. (valores em %, média ± RSD, n= 3) | 51 |
| Tabela 8 – Resultados obtidos para C por ICP-OES após US-LLE e MAWD-SRC. (média ± desvio padrão, n=3). | 80 |
| Tabela 9 – Concordâncias obtidas para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr empregando US-LLE em comparação com os valores obtidos pelo método de referência. (valores em %, média ± RSD, n= 3) | 81 |
| Tabela 10 – Recuperações obtidas para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr. (valores em %, média ± RSD, n= 3) | 82 |
| Tabela 11 – Limites de quantificação obtidos por ICP-OES e F AAS após US-LLE e método de referência (MAWD). | 83 |
| Tabela 12 – Resultados obtidos para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr por ICP-OES após a aplicação da US-LLE em amostras de petróleo. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média ± desvio padrão, n=3). | 85 |
| Tabela 13 – Comparação entre o método de preparo de amostra investigado e o método de referência para a determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em petróleo. | 87 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°API, do inglês American Petroleum Institute

ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*

CENPES, Centro de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello

EIEB: Extração induzida pela quebra de emulsão, do inglês *extraction induced by emulsion breaking*

F AAS, Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*

F AES, Espectrometria de emissão atômica com chama, do inglês *flame atomic emission spectrometry*

GF AAS, Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *furnace graphite atomic absorption spectrometry*

GF HR CS AAS, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite, do inglês *graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*

ICP-MS, Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP-OES, Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

LCO, *Lâmpada de cátodo oco*

LLE, Extração líquido-líquido, do inglês *liquid-liquid extraction*,

MAWD, Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas, do inglês *microwave-assisted wet digestion*

MIC, Combustão iniciada por micro-ondas

PTFE, Politetrafluoretileno

rpm, Rotações por minuto

SRC, Câmara única de reação, do inglês *single reaction chamber*

UAE, *Extração assistida por ultrassom*, do inglês *ultrasound assisted extraction*

US, Ultrassom

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 2.1 | PETRÓLEO | 20 |
| 2.2 | PROBLEMAS RELACIONADOS COM A PRESENÇA DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS NO PETRÓLEO..... | 21 |
| 2.3 | NORMAS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEO E DERIVADOS..... | 23 |
| 2.4 | MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEO..... | 24 |
| | 2.4.1 Métodos de decomposição e combustão..... | 28 |
| | 2.4.2 Métodos de extração | 30 |
| | 2.4.3 Método de extração líquido-líquido miniaturizado | 31 |
| 2.5 | TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEOS | 32 |
| | 2.5.1 Técnicas espectrométricas para determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos: ICP-OES e F AAS..... | 32 |
| | 2.6.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado..... | 32 |
| | 2.5.2 Espectrometria de absorção atômica | 34 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 36 |
| 3.1 | INSTRUMENTAÇÃO | 37 |
| | 3.1.1 Método de extração líquido-líquido miniaturizado | 37 |
| | 3.1.2 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema de câmara única de reação..... | 37 |
| | 3.1.3 Determinação dos analitos por ICP-OES e F AAS..... | 38 |
| 3.2 | REAGENTES, MATERIAIS E SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA | 39 |
| 3.3 | AMOSTRAS..... | 41 |
| 3.4 | MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEO..... | 42 |
| | 3.4.1 Método de referência..... | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.2 Extração líquido-líquido miniaturizada para a posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo..... | 43 |
| 3.5 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO PROPOSTO | 46 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 47 |
| 4.1 AMOSTRAS..... | 48 |
| 4.2 MÉTODO DE DIGESTÃO POR VIA ÚMIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS EM SISTEMA DE CÂMARA ÚNICA DE REAÇÃO | 48 |
| 4.3 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE LLE MINIATURIZADO..... | 51 |
| 4.3.1 Avaliação do tipo e concentração da solução extratora | 52 |
| 4.3.2 Avaliação do tempo de agitação manual e por vórtex | 57 |
| 4.3.3 Avaliação de duas extrações consecutivas | 59 |
| 4.3.4 Avaliação da adição de tolueno na amostra..... | 61 |
| 4.4 AVALIAÇÃO DO USO DO ULTRASSOM..... | 63 |
| 4.5 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DO MÉTODO DE US-LLE..... | 66 |
| 4.5.1 Avaliação da temperatura do banho de aquecimento | 66 |
| 4.5.2 Avaliação do tempo de aquecimento da amostra..... | 68 |
| 4.5.3 Avaliação do volume e concentração da solução extratora | 69 |
| 4.5.4 Avaliação da massa de amostra..... | 72 |
| 4.5.5 Avaliação do tempo de agitação manual..... | 73 |
| 4.5.6 Avaliação do tempo de centrifugação | 75 |
| 4.6 AVALIAÇÃO DA CONDIÇÃO OTIMIZADA DO MÉTODO US-LLE..... | 76 |
| 4.7 USO DE DESEMULSIFICANTE E ETAPA DE SEDIMENTAÇÃO SOB AQUECIMENTO..... | 78 |
| 4.8 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E PRECISÃO..... | 81 |
| 4.9 LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO | 82 |
| 4.10 DETERMINAÇÃO DE LI, NA, K, BA, CA, MG E SR EM AMOSTRAS DE PETRÓLEO POR ICP-OES APÓS MÉTODO DE US-LLE MINIATURIZADO..... | 83 |
| 4.11 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE MAWD E US-LLE | 86 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 88 |

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura contendo gases, líquidos e sólidos de ocorrência natural, constituído majoritariamente de C e H, os quais podem alcançar mais de 90% da sua composição. Outros elementos, como S, N, O, Ni e V também estão presentes no petróleo, entretanto, em concentrações mais baixas quando comparados ao C e H. Além desses, os elementos do grupo dos metais alcalinos e alcalino-terrosos podem estar presentes no petróleo, principalmente na forma de sais inorgânicos dissolvidos e/ou dispersos na água emulsionada ou, em menor concentração, na forma de compostos organometálicos. Devido a presença de sais inorgânicos na fase aquosa, é feito um processo de dessalgação para retirar esses, os quais podem causar diversos problemas durante o refino do petróleo (Speight 2002, Farah 2013).

O conhecimento sobre a concentração dos metais alcalinos e alcalino-terrosos é fundamental, pois mesmo em baixas concentrações, esses elementos podem causar incrustações, obstruções e corrosões nas tubulações das refinarias, bem como envenenamento de catalisadores empregados em processos de craqueamento, entre outros problemas. Entretanto, o desenvolvimento de um método abrangente para a extração e quantificação desses elementos acaba sendo uma tarefa desafiadora, uma vez que o petróleo é uma matriz complexa. Além disso, a concentração dos metais alcalinos e alcalino-terrosos pode apresentar grande variação em petróleos distintos (Pereira, Moraes et al. 2010, Trevelin, Marotto et al. 2016).

As técnicas analíticas comumente empregadas para a determinação de metais em amostras de petróleo são, a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de emissão atômica com chama (F AES) a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) (Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012), espectrometria de absorção atômica de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua (GF-HR-CS-AAS) (Rovasi Adolfo, Cícero et al. 2020, Adolfo, Cícero et al. 2021), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Enders, Anschau et al. 2020) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Pereira, Moraes et al. 2010, Henn, Chernonozhkin et al. 2021).

Contudo, para a determinação elementar utilizando as técnicas analíticas citadas anteriormente, geralmente, é necessário utilizar um método de preparo de amostra adequado para converter a amostra em uma solução compatível com a

técnica de determinação, exceto nas técnicas que permitem a análise direta da amostra como, por exemplo, a GF AAS e GF-HR-CS-AAS (Mello, Pereira et al. 2012). Os métodos de preparo de amostra que empregam a decomposição de matrizes orgânicas para a posterior determinação de metais, estão bem estabelecidos na literatura (Flores, Barin et al. 2004, Krug and Rocha 2019). Entretanto, a decomposição do petróleo, mesmo que sua composição seja constituída majoritariamente de C e H, outras características como, por exemplo, o teor de compostos aromáticos, resinas e asfaltenos que possuem elevado peso molecular, tornam a matriz mais complexa e, conseqüentemente, dificultam a conversão completa da amostra em uma solução adequada para a técnica de determinação (Speight 2002, Mello, Pereira et al. 2012, Farah 2013).

Os métodos de preparo de amostras mais comumente empregados para petróleo e posterior determinação de metais são, a decomposição por via úmida em sistema fechado (Yang, Casey et al. 2017, Gab-Allah and Shehata 2021), os métodos de combustão (Pereira, Moraes et al. 2010), os métodos de extração (Souza, Saraceno et al. 2006, Trevelin, Marotto et al. 2016, Wuyke, Oropeza et al. 2017), a diluição em solventes orgânicos (Poirier, Nelson et al. 2016) e os métodos que empregam microemulsões (Souza, Meliande et al. 2006, Vieira, Marchezi et al. 2019). Os métodos de decomposição por via úmida, geralmente utilizam ácidos concentrados para garantir a digestão completa da amostra e, como consequência, caracterizam-se elevado consumo de reagentes e geração de resíduo (Krug and Rocha 2019). Por outro lado, os métodos de combustão permitem o uso de soluções ácidas diluídas para a solubilização dos analitos após a combustão da amostra. Além disso, os custos dos equipamentos para aplicação dos métodos de decomposição e combustão que empregam a radiação micro-ondas são muito elevados, inviabilizando o uso em laboratórios de rotina.

Considerando a complexidade da matriz do petróleo e a necessidade de obter uma solução adequada para a determinação dos analitos, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de preparo de amostra simples, rápido, eficiente, de baixo custo, com baixo consumo de reagentes e, conseqüentemente menor geração de resíduos empregando, assim, a miniaturização da extração líquido-líquido combinada com o ultrassom (US-LLE) para posterior determinação Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr por ICP-OES em amostras de petróleo leve a médio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma breve revisão da literatura abordando alguns aspectos gerais sobre as características do petróleo, da camada do pré-sal e dos problemas relacionados à presença de sais no petróleo. Também será apresentado os métodos de preparo de amostra comumente empregados e, como geralmente é feita a etapa de determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em amostras de petróleo.

2.1 PETRÓLEO

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM), define o petróleo como: “uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, e oxigenados, a qual pode ser removida da terra no estado líquido e gasoso”. Além disso, o petróleo bruto pode estar acompanhado por outros constituintes, como por exemplo, água, sais e sedimentos (Farah 2013). Na maioria das vezes, o petróleo pode apresentar diferenças em suas características físicas, entretanto, sua composição elementar apresenta uma pequena variação, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição elementar média do petróleo.

| 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 |

Fonte: Adaptado de (Speight 2002).

Com relação aos hidrocarbonetos, estes possuem três classificações de acordo com a sua estrutura química, sendo os parafínicos, naftênicos e aromáticos, e a composição desses varia bastante de acordo com o tipo de petróleo (Speight 2002, Farah 2013). Além dos hidrocarbonetos, podem estar presentes no petróleo as resinas, asfaltenos e contaminantes como sais, sedimentos, água, entre outros. As resinas e os asfaltenos são compostos que possuem C e H em sua estrutura, assim como os hidrocarbonetos, porém, possuem heteroátomos na sua estrutura, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Apesar das resinas e asfaltenos apresentarem heteroátomos em sua estrutura, eles não são considerados contaminantes, pois estão presentes na fração do óleo combustível e do asfalto (Farah 2013).

O petróleo geralmente é classificado de acordo com a sua densidade, que é uma característica física e está relacionada diretamente com qual classe de hidrocarboneto está presente em maior concentração. Dessa forma, foi desenvolvida

uma escala de densidade específica para o petróleo pelo American Petroleum Institute, chamada de °API, na qual a densidade é definida pela seguinte equação:

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

Sendo que, $d_{15,6/15,6}$ é a razão entre a densidade do óleo a 15,6 °C e a densidade da água na mesma temperatura. A partir da medida do °API, o petróleo pode ser classificado como extra leve, leve, médio, pesado, extrapesado e asfáltico. Vale destacar que, quanto maior for o °API, menor será a densidade do petróleo. Na Tabela 2 está apresentado a classificação dos petróleos de acordo com o °API.

Tabela 2 – Classificação do petróleo de acordo com a densidade.

| Densidade (°API) | Classificação |
|-------------------------|----------------------|
| > 40 | Extra leve |
| 33 a 40 | Leve |
| 27 a 33 | Médio |
| 19 a 27 | Pesado |
| 15 a 19 | Extra pesado |
| < 15 | Asfáltico |

Fonte: (Farah 2013).

2.2 PROBLEMAS RELACIONADOS COM A PRESENÇA DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS NO PETRÓLEO

Durante o processo natural de formação do petróleo e dos processos de exploração, uma grande quantidade de água pode ser emulsionada no petróleo bruto, como por exemplo, durante os processos de migração e acumulação do petróleo na rocha reservatório e também a partir da injeção de água na etapa de extração do óleo bruto (Hitchon, Perkins et al. 2001). Em alguns casos, o petróleo pode apresentar elevada concentração de sais, como por exemplo os petróleos provenientes dos campos de extração do pré-sal (Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012). Devido aos poços de extração do pré-sal estarem logo abaixo de uma camada salina extensa, os petróleos extraídos, geralmente, apresentam elevada concentração de sais dissolvidos (até 250 g L⁻¹, aproximadamente) na água emulsionada.

Os sais inorgânicos comumente encontrados no petróleo são, os de cloreto, carbonato e sulfato associados a metais alcalinos e alcalino-terrosos (como Na, K, Ca e Mg, por exemplo). O Na é o principal elemento do grupo dos metais alcalinos, encontrado principalmente na forma de NaCl e, geralmente, do grupo dos metais alcalino-terrosos, o Ca é o elemento mais abundante, encontrado principalmente na forma de CaCl₂ e CaCO₃. Entretanto, a concentração de cada metal pode variar em petróleos distintos (Filby 1994, Speight 2002, Duyck, Miekeley et al. 2007). Além disso, esses elementos podem estar presentes em menores proporções na forma de compostos organometálicos, como por exemplo Ca e Mg. Além destes, são encontrados em menores concentrações, sais inorgânicos de Li, Ba e Sr (Pereira, Moraes et al. 2010, Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012).

A presença de sais no petróleo pode influenciar negativamente nas etapas do refino, pois mesmo em baixas concentrações, podem causar diversos problemas nas refinarias, como, corrosões, incrustações e envenenamento de catalisadores (Levin 1955, Arora, Abdolahi et al. 2021). Os sais de cloreto (principalmente de Ca, Na e Mg) são responsáveis pela corrosão de tubulações e torres de destilação metálicas devido ao uso de altas temperaturas na etapa de destilação do petróleo, podendo ocorrer a hidrólise do cloreto, formando o HCl, que é responsável pela corrosão nas refinarias (Gray, Eaton et al. 2008). Além disso, os sais de carbonato e sulfato podem causar incrustações nas torres de fracionamento e linhas (Speight 2002, Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012).

Dessa forma, previamente a etapa de destilação do petróleo, o óleo bruto deve ser tratado, a fim de remover a água, sais e sedimentos a partir de um processo chamado de dessalgação. Esse processo é considerado um etapa muito importante nas refinarias de petróleo, pois evita os problemas citados anteriormente (GAUTO 2016). Entretanto, nem sempre todo sal é removido e pode permanecer uma porção de metais alcalinos e alcalino-terrosos suficiente para causar danos nos processos de refino (Gray, Eaton et al. 2008, Farah 2013). Após a dessalgação, o petróleo deve ter no máximo 1% de água e a concentração de sais na água deve ser igual ou menor que 285 mg L⁻¹ (Brasil 2017). De acordo com informações fornecidas pelos CENPES (Centro de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello), alguns petróleos da camada pré-sal, mesmo após a dessalgação, tem apresentado significativa produção de HCl no topo das torres de destilação (Enders 2019).

Dessa maneira, é de suma importância o uso de métodos analíticos de qualidade, que produzam resultados confiáveis a respeito da concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Além disso, idealmente o método deve apresentar baixo custo, fácil operação, consumir poucos reagentes, com elevada precisão e exatidão (Arruda 2007, Krug and Rocha 2019).

2.3 NORMAS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEO E DERIVADOS

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) propõe normas oficiais que são consideradas referência para a determinação de diversos analitos em petróleo e seus derivados. Para a determinação de metais alcalinos (Na) em petróleo, pode ser empregada a norma ASTM D 5863-16 (ASTM-D5863 2016). Esta norma é recomendada para a determinação de Fe, Na, Ni e V em petróleo por F AAS e é dividida em dois procedimentos (método A e método B). O método A consiste em misturar de 1 a 20 g de petróleo com H₂SO₄ concentrado (0,5 mL para cada grama de amostra) e a mistura é levada a secar em uma chapa de aquecimento. Após, é feita a eliminação total da matriz em um forno do tipo mufla (até 525 °C), na presença de oxigênio atmosférico, produzindo um resíduo inorgânico contendo os analitos. O resíduo inorgânico remanescente deve ser solubilizado com HNO₃ 5% (v/v) para a posterior determinação de Fe, Ni e V por F AAS. O método B consiste na diluição do petróleo em solvente orgânico para a determinação de Fe, Na, Ni e V por F AAS. Entretanto, a norma não recomenda o uso do método B para a determinação de Na, visto que os sais deste elemento podem ser insolúveis no solvente orgânico, prejudicando a exatidão dos resultados. Além disso, essa metodologia apresenta como desvantagem o risco de contaminação, o uso de grandes volumes de solventes orgânicos e limites de quantificação (LOQs) altos quando comparado à técnica de ICP-OES por exemplo (Mello, Pereira et al. 2012, Nascimento 2020).

A norma ASTM D7876 consiste na decomposição de amostras de petróleo e seus derivados a partir da digestão por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas e posterior determinação por ICP-OES ou AAS. Entretanto, esta norma não é recomendada para todos os analitos determinados neste estudo (ASTM-D7876 2018).

2.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEO

A determinação de metais em petróleo é um tema em estudo a mais de 60 anos, (Milner, Glass et al. 1952) e recentemente, houve um grande crescimento no número de publicações referente a este tema (Maryutina, Soim et al. 2009, Pohl, Vorapalawut et al. 2010, Mello, Pereira et al. 2012, Sánchez, Todolí et al. 2013, Trevelin, Marotto et al. 2016, Shehata, Mohamed et al. 2017, Vieira, Marchezi et al. 2019, Chukwunke, Madu et al. 2021, Gab-Allah and Shehata 2021) Contudo, antes da etapa de determinação é necessário aplicar um método de preparo de amostra adequado, uma vez que, a maioria das técnicas de determinação requerem que a amostra esteja na forma de uma solução, com exceção das técnicas que permitem a análise direta da amostra (Krug and Rocha 2019).

A etapa de preparo de amostra consiste em converter a amostra em uma solução compatível com a técnica de determinação. Entretanto, essa tarefa pode ser um grande desafio, principalmente, quando se refere a matrizes complexas, como a do petróleo (Botto 2003). Além disso, o preparo de amostra é considerado uma etapa crucial na sequência analítica, visto que nesta etapa pode ocorrer a maior parte dos erros sistemáticos (Barnes, Júnior et al. 2014, Krug and Rocha 2019). O método a ser escolhido depende das características físico-químicas da amostra, dos analitos de interesse, bem como dos níveis de concentração dos analitos e da técnica de determinação (Arruda 2007).

Dessa forma, é importante empregar um método eficiente, que seja possível degradar a matriz da amostra e/ou separar completamente os analitos proporcionando a obtenção de uma solução límpida, assim reduzindo possíveis interferências durante a etapa de determinação (Arruda 2007, Barnes, Júnior et al. 2014). Além disso, a solução obtida a partir do método de preparo de amostra deve apresentar um baixo teor de carbono dissolvido, pois um elevado teor de carbono pode causar interferências (espectrais e não espectrais) durante a etapa de determinação por técnicas espectrométricas como ICP-OES e ICP-MS (Leclercq, Nonell et al. 2015). Adicionalmente, um método de preparo de amostra deve ser simples, de baixo custo, rápido, ter elevada frequência analítica e, se possível, utilizar elevadas massas de amostra e pequenos volumes de reagentes o que resulta em uma menor geração de resíduos e melhores LODs e LOQs (Krug and Rocha 2019).

De acordo com a literatura, os métodos de preparo de amostra mais empregados para a posterior determinação de metais em petróleo utilizam a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD), a combustão por via seca, combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC), extração e também, solubilização em solventes orgânicos (Mello, Pereira et al. 2012, Barnes, Júnior et al. 2014, Krug and Rocha 2019). Na Tabela 3, estão apresentados alguns métodos de preparo de amostra aplicados para a determinação de metais em petróleo.

Tabela 3 – Métodos de preparo de amostras empregados para a determinação de metais em amostras de petróleo.

| Método | Elementos | Procedimento | Determinação | Referência |
|------------|---|--|------------------------|---------------------------------|
| MAWD | Ba, Be, Ca, Fe, Li, Rb, Sr, Th U e REE | <p>Massa de amostra: 0,25 g</p> <p>Solução: HNO₃ e HClO₄</p> <p>Tempo de irradiação: 30 min</p> <p>Adição de HNO₃ e H₂O₂</p> <p>Tempo de irradiação: 30 min.</p> | ICP-OES | (Gottikh, Pisotsky et al. 2008) |
| MAWD e MIC | Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V e Zn | <p>MAWD: Massa de amostra: 0,25 g</p> <p>Solução: 6 mL de HNO₃ e 2 mL de H₂O₂ 30%</p> <p>Tempo de irradiação: 30 min</p> <p>MIC: Massa de amostra: 0,5 g</p> <p>Iniciador de combustão: 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹</p> <p>Pressurização: 20 bar de O₂</p> <p>Solução absorvedora: HNO₃ 2 mol L⁻¹</p> <p>Tempo de irradiação: 5 min</p> | ICP-OES e ICP-MS | (Pereira, Moraes et al. 2010) |
| EIEB | Ba, Ca, Mg e Na | <p>Massa de amostra: 0,2 g de petróleo + 1 mL de xileno</p> <p>Solução extratora/surfactante: 2 mL contendo HNO₃ 10% (v/v) e Triton X-100 (5% m/v)</p> <p>Emulsão/extração: Agitação manual (60 s)</p> <p>Quebra da emulsão: Aquecimento a 80 °C por 10 min</p> | ICP-OES | (Trevelin, Marotto et al. 2016) |
| EIEB | As, Co, Cr, Mn Mo e Pb | <p>Massa de amostra: 0,5 g de petróleo + 0,5 mL de xileno</p> <p>Preparo da emulsão: 3 g contendo Triton X-100 (5% m/v) e HNO₃ 10% (v/v)</p> <p>Quebra da emulsão: Aquecimento a 80 °C por 30 min</p> | ICP-OES | (Wuyke, Oropeza et al. 2017) |

(continuação)

| | | | | |
|----------------------|--|---|-----------------------------------|------------------------------------|
| Diluição em solvente | Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr e V | O petróleo foi diluído em tolueno previamente a determinação em uma proporção de 200:1 | ICP-MS-USN | (Duyck, Miekeley et al. 2007) |
| UAE | Cr, Mo, Ti, V, Cd, Fe, Mn, Ni e Zn | Massa de amostra: 0,2 g Solução extratora: 0,2 mL de tolueno e 15 mL HNO ₃ Extração: 30 min de aquecimento + 30 min de aplicação do US | ICP-OES | (Souza, Meliande et al. 2006) |
| RP-DLLME | Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr | Massa de amostra: 10 g Solução dispersora/extratora: 0,5 mL de isopropanol/HNO ₃ 1 mol L ⁻¹ (65:35) Aquecimento da amostra: 20 min à 75 °C Agitação manual: 1 min | ICP-OES | (Nascimento 2020) |
| Emulsão | Ba, Ca, Mg e Sr | Massa de amostra: 1,0 g (Ba e Sr), 0,25 g (Ca) e 0,1 g (Mg) + 1 mL tolueno Solução extratora: 10 mL de água contendo 100 mg Triton X-100 + KCl 2% (v/v) + HNO ₃ 0,2 % (v/v) Formação da emulsão: Agitação manual durante 2 min | F AAS (Ca, Mg e Sr) e GF AAS (Ba) | (Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012) |

MAWD: Digestão via úmida assistida por radiação micro-ondas e MIC: Combustão iniciada por radiação micro-ondas; EIEB: Extração induzida por quebra de emulsão; EIEB: Extração induzida por quebra de emulsão; UAE: Extração assistida por ultrassom; RP-DLLME: Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa.

Fonte: Autor (2022)

2.4.1 Métodos de decomposição e combustão

Atualmente, a decomposição por via úmida é um dos procedimentos mais utilizados para análise elementar. Este método consiste no aquecimento da amostra na presença de ácidos, onde a matéria orgânica é oxidada e os analitos permanecem solubilizados na solução ácida (Arruda 2007). Usualmente, o ácido nítrico (HNO_3) é utilizado para oxidar a matéria orgânica devido ao seu elevado poder oxidante. Além disso, o HNO_3 pode ser combinado com outros ácidos inorgânicos com o intuito de aumentar a eficiência da decomposição e/ou solubilidade dos analitos como, por exemplo, ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido perclórico (HClO_4), este último, apesar de ser altamente oxidante, é menos utilizado devido a sua elevada periculosidade. Também pode ser feita a combinação do ácido fluorídrico (HF) com o HNO_3 para a decomposição de amostras orgânicas com elevado teor de silicatos (Bock 1979, Picoloto, Wiltche et al. 2013, Krug and Rocha 2019). A decomposição por via úmida pode ser feita com frascos abertos ou fechados e o aquecimento com fonte elétrica, como por exemplo, o bloco digestor ou através da radiação micro-ondas (Krug and Rocha 2019).

O uso de sistemas abertos é uma das formas mais comuns de realizar a decomposição de amostras orgânicas. Entretanto, algumas desvantagens são relatadas, como por exemplo, a temperatura máxima do meio reacional é a temperatura de ebulição do ácido empregado, que pode ocasionar em uma decomposição incompleta da amostra, principalmente se a matriz for complexa, assim como o petróleo. Além disso, geralmente é preciso utilizar maiores volumes de reagentes comparado com o sistema fechado, o que pode acarretar o incremento de contaminações e conseqüentemente, elevar os valores dos brancos. Em contrapartida, a decomposição em sistema aberto utiliza equipamentos e materiais de menor custo e fácil manuseio (Krug and Rocha 2019).

Por outro lado, a decomposição pode ser feita em sistema fechado, sob pressão elevada, permitindo o uso de temperaturas na faixa de 180 a 300 °C e, conseqüentemente, tem-se uma melhora na eficiência da decomposição em relação ao sistema aberto. Dentre as principais vantagens do sistema fechado cabe destacar o aumento da temperatura de ebulição do ácido utilizado devido à elevação da pressão no frasco reacional, a minimização das perdas de analitos por volatilização, elevada eficiência de decomposição, menor risco de contaminação e diminuição do

tempo de decomposição. Além disso, é possível reduzir o volume de reagentes, conseqüentemente, minimizar a geração de resíduos e os valores dos brancos. A decomposição em sistema fechado pode ser feita empregando aquecimento convencional, como por exemplo, através de um bloco digestor com frascos de teflon ou aquecimento por radiação micro-ondas. O aquecimento por radiação micro-ondas é responsável por promover um aquecimento mais rápido e uniforme comparado ao modo convencional e, conseqüentemente, a etapa de decomposição é menos morosa (Arruda 2007, Krug and Rocha 2019).

Existem sistemas de decomposição por via úmida, que empregam a radiação micro-ondas, que permitem atingir elevadas pressões e temperaturas (199 bar e 300 °C, aproximadamente) e possibilitam uma decomposição mais eficiente e redução do teor de carbono residual (RCC) (Colnaghi 2020). Estes sistemas tem sido empregados na decomposição de amostras complexas, como por exemplo, nanotubos de carbono (Krzyzaniak, Iop et al. 2019), coque de petróleo e petróleo leve e pesado (Pereira, Moraes et al. 2010). Dessa forma, o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra empregando a radiação micro-ondas proporcionaram grandes avanços nesta área, como por exemplo, na redução do teor de carbono dissolvido na solução e redução do tempo de preparo.

Os métodos que empregam a combustão são baseados na decomposição da matéria orgânica em CO₂ e H₂O sob a ação de temperatura elevada e do oxigênio do ar ou de pureza elevada (Krug and Rocha 2019). De maneira geral, após a combustão da amostra, os analitos são absorvidos em uma solução adequada para a solubilização dos analitos e a técnica de determinação, como por exemplo, na combustão de petróleo leve e pesado, utilizando HNO₃ diluído (2 mol L⁻¹) para a absorção de metais (Pereira, Moraes et al. 2010). Os métodos de combustão mais empregados em petróleo são, decomposição por via seca, bomba de combustão e combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC). As principais vantagens referentes aos métodos de combustão são a queima completa da matriz orgânica, baixos valores de RCC, possibilidade de empregar massas elevadas e a fácil operação (combustão da via seca) (Flores, Barin et al. 2007, Krug and Rocha 2019).

2.4.2 Métodos de extração

Nos últimos anos, os métodos de extração têm ganhado visibilidade devido a simplificação do preparo de amostra. Basicamente, os métodos de extração se baseiam na transferência e distribuição de um ou mais analitos entre duas fases imiscíveis, sendo que os métodos podem ser classificados de acordo com a fase na qual o analito será transferido, que pode ser gasosa, líquida, sólida ou supercrítica (Zyrnicki, Borkowska-Burnecka et al. 2016).

No que se refere aos métodos de extração para a posterior determinação de metais em amostras de petróleo, há menos estudos quando comparado ao uso de métodos de decomposição. Isto deve-se ao fato que o petróleo possui uma matriz complexa, podendo afetar a extração completa dos analitos da sua matriz (Mello, Pereira et al. 2012). Dentre os métodos de extração utilizados para a posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos, pode-se citar a extração induzida pela quebra de emulsão (EIEB), (Trevelin, Marotto et al. 2016) a extração assistida por ultrassom (UAE) (Souza, Saraceno et al. 2006) e a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) (Nascimento 2020). Destes, a EIEB é o método mais empregado para a extração e posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleo (Mdluli, Nomngongo et al. 2022). Este método possui os princípios da LLE convencional, entretanto, é adicionado um agente emulsificante para melhorar a interação da solução extratora com a amostra (Rovasi Adolfo, Cícero et al. 2020).

O método de LLE convencional é considerado um dos procedimentos de extração mais antigos e mais utilizados em laboratórios de rotina. Este método, tem se mostrado eficiente para a extração e pré-concentração de compostos orgânicos e de metais em matrizes diversas a muitos anos (Martin and Holt 1959, Rodrigues, Silva et al. 2008, Anthemidis and Ioannou 2009). No entanto, algumas desvantagens são relatadas, como o uso de grandes volumes de amostra e solventes orgânicos tóxicos e, portanto, a geração de grandes quantidades de resíduos, tornando o método caro, demorado e ambientalmente incorreto (Pena-Pereira, Lavilla et al. 2009, Burato, Medina et al. 2020). A LLE apresenta como vantagem a possibilidade de empregar ácidos diluídos, boa eficiência de extração dos analitos, fácil operação e não requer o uso de equipamentos de alto custo (Anthemidis and Ioannou 2009). Este método é baseado na solubilização dos analitos presentes na amostra em um reagente ou uma

mistura de reagentes, chamados de solvente extrator, o qual possui afinidade pelos analitos. A LLE convencional, apesar de possuir as vantagens citadas anteriormente, é conhecida por utilizar grandes volumes de solvente extrator e amostra, tornando o método caro, agressivo ao meio ambiente e moroso (Anthemidis and Ioannou 2009, Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010, Mdluli, Nomngongo et al. 2022). No entanto, a miniaturização desse método pode ser uma estratégia para contornar essas desvantagens e, para isso é necessário reduzir drasticamente o volume de solventes extratores, bem como o emprego de extratores diluídos e menos nocivos ao meio ambiente e a saúde

2.4.3 Método de extração líquido-líquido miniaturizado

Nos últimos anos, muitos foram os avanços na área de extração, principalmente em relação a miniaturização de métodos de extração convencionais, como a extração líquido-líquido (Pena-Pereira, Lavilla et al. 2009, Sousa, Cassella et al. 2019). Devido a estes avanços, diversos métodos miniaturizados de extração têm se mostrado eficientes para a extração de metais e não metais em matrizes complexas (Mdluli, Nomngongo et al. 2022). Os primeiros estudos relacionados a métodos miniaturizados de extração em fase líquida foram publicados no final do século XX. Entre eles, a microextração extração de gota única (SDME) foi um dos estudos pioneiros na área de extração miniaturizada (Burato, Medina et al. 2020). Entretanto, estes estudos eram relacionados a extração de compostos orgânicos. Em geral, estes métodos são baseados nos métodos convencionais, como a LLE, que utiliza um solvente como agente extrator (Martin and Holt 1959).

Dessa forma, o método miniaturizado de LLE apresenta como vantagem o uso de pequenos volumes de solvente extrator, possibilidade de empregar ácidos diluídos, eficiência de extração, alto fator de pré-concentração dos analitos e fácil operação (Spietelun, Marcinkowski et al. 2014, Burato, Medina et al. 2020). Além disso, não é preciso instrumentações de alto custo. Vale ressaltar que não foi encontrado na literatura trabalhos que empregam este método para a posterior determinação de Ba, Ca, K, Li, Mg, Na e Sr em amostras de petróleo.

A extração destes elementos ocorre simultaneamente com a extração da água emulsionada no petróleo. Para isto, é preciso que a solução extratora entre em contato com a água emulsionada a partir da agitação da mistura, até que seja possível extrair

completamente todos os analitos para a solução extratora. Especificamente para a extração e posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleo, geralmente utiliza-se uma fase aquosa como solvente extrator, como por exemplo HNO_3 ou HCl diluídos, enquanto o petróleo é a fase orgânica (Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012, Trevelin, Marotto et al. 2016).

2.5 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEOS

É de suma importância escolher uma técnica de determinação adequada para os analitos e, alguns aspectos devem ser levados em consideração. Entre eles, a faixa de concentração que se encontram os analitos, à exatidão da técnica e as interferências que podem ocorrer devido as propriedades físico-químicas da amostra. Além disso, parâmetros relacionados ao instrumento de determinação podem ser considerados, como a sensibilidade, limite de detecção e quantificação, precisão, faixa linear de determinação, seletividade, custo e praticidade (Skoog 2014, Harris 2020).

Existem diversas técnicas analíticas descritas na literatura para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em amostras de petróleo. Entretanto, as mais empregadas são as espectrométricas. Entre elas, pode-se citar a ICP-OES (Trevelin, Marotto et al. 2016), ICP-MS, (Pereira, Moraes et al. 2010) GF AAS, (Seeger, Machado et al. 2018) e F AAS (Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012). A seguir serão descritas as técnicas espectrométricas empregadas para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos neste trabalho.

2.5.1 Técnicas espectrométricas para determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos: ICP-OES e F AAS.

2.6.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Está técnica é amplamente utilizada para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos por possuir capacidade de detecção multielementar e baixos limites de detecção. O seu princípio é baseado na emissão de radiação eletromagnética de cada analito após o processo de excitação que ocorre em um plasma altamente energético. O plasma é um gás parcialmente ionizado que atinge temperaturas de até

10000 K e, devido a elevada temperatura, é possível excitar e ionizar a maioria dos elementos introduzindo no plasma a amostra na forma de um aerossol. O argônio é o gás mais comumente empregado para a formação do plasma. Os analitos ao serem excitados, emitem radiação em comprimentos de onda específicos. Esta radiação é conduzida até o sistema óptico, onde os comprimentos de onda são separados e detectados através de um detector (Koons 2003, Sánchez, Todolí et al. 2013, Trevelin, Marotto et al. 2016).

De uma maneira geral, a determinação elementar utilizando a técnica de ICP-OES deve ser feita com cuidados e requer bastante atenção do analista, principalmente, no que se trata a interferências espectrais e não espectrais. Dentre estas interferências, cabe destacar a sobreposição de linhas de emissão e o efeito da concentração de ácido utilizado no preparo de amostra. O uso de ácidos pode causar interferências não espectrais durante a determinação, uma vez que, os ácidos são responsáveis por alterar algumas propriedades físico-químicas em soluções, como a densidade, viscosidade e a tensão superficial, a qual pode apresentar variação em comparação as soluções de referência utilizadas na calibração do equipamento (Schramel and Ovcac-Pavlu 1979, Knapp, Maichin et al. 1998, Farah 2013).

O teor de carbono presente na solução introduzida no equipamento também pode causar interferências (espectrais e não espectrais). Um elevado teor de carbono em solução pode afetar o processo de ionização no plasma para alguns elementos, resultando em valores subestimados ou superestimados (Leclercq, Nonell et al. 2015). O carbono pode se depositar na forma de fuligem ao longo do caminho que a amostra percorre no equipamento (injetor ou tocha), devido a combustão incompleta da fração orgânica da amostra, causando interferências não espectrais, instabilidade e perda de sensibilidade. Além disso, o carbono pode causar efeitos de sobreposição de linhas espectrais para alguns elementos. Dessa maneira, é importante empregar um método eficiente, capaz de eliminar completamente ou o máximo possível da matriz orgânica da amostra ou ainda, que seja possível solubilizar todos os analitos de interesse sem extrair a matriz orgânica da amostra (Knapp, Maichin et al. 1998, Gouveia, Silva et al. 2001, Stepan, Musil et al. 2001, Leclercq, Nonell et al. 2015). Em um estudo recente, foi mostrado que não houve interferências devido ao carbono em solução na faixa de 50 a 4000 mg L⁻¹ durante a etapa de determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr por ICP-OES em amostras de petróleo após o emprego do método RP-DLLME (Nascimento 2020).

2.5.2 Espectrometria de absorção atômica

A técnica espectrometria de absorção atômica é baseada no princípio de que átomos no estado fundamental e gasoso tem a capacidade de absorver radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de radiação com comprimento de onda específico ao elemento presente no atomizador. A fonte de radiação mais comumente empregada é uma lâmpada de cátodo oco (LCO). Entretanto, existem sistemas que empregam a radiação através de uma fonte contínua. A quantidade de radiação que é absorvida pelos átomos, que passam para o estado excitado a partir da ocorrência de transições eletrônicas, é proporcional à concentração desses átomos. Na espectrometria de absorção atômica, é possível utilizar diferentes atomizadores (chama, forno de grafite ou uma cela de quartzo aquecida). Na absorção atômica com chama, a amostra líquida é introduzida através de um nebulizador e carregada junto com uma mistura de um gás combustível (acetileno, geralmente) e um gás comburente (ar ou óxido nítrico) que geram e sustentam a chama. Esta chama é responsável por atomizar o elemento, o qual passa para o estado excitado. Após excitado, o elemento absorve a radiação proveniente da fonte e o sinal obtido é proveniente da diferença entre a intensidade da fonte na ausência de átomos do elemento e o decréscimo de intensidade ocasionado pela absorção de radiação devido a presença de átomos no caminho óptico. O modo de emissão atômica não necessita de uma fonte de radiação, pois a energia térmica do atomizador é suficiente para levar os átomos a um nível de energia excitada, o qual passa a emitir radiação em suas linhas de emissão específicas (Jackson and Chen 1996, Welz 1999, Butcher 2013). Entretanto, somente elementos que possuem baixa energia de ionização podem ser determinados no modo emissão, como Na e K, por exemplo. (Butcher 1999, Welz 1999, Chaves, Saint'Pierre et al. 2008).

A determinação de Na, K, Ca e Mg têm sido realizada com eficácia empregando a espectrometria de absorção e emissão atômica com chama (F AAS e F AES) utilizando uma mistura de ar/acetileno para formar a chama (Raposo, Costa et al. , Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012, Do Espírito Santo and De Jesus Ponte Carvalho 2014, Lourenço, Eyng et al. 2019). Por outro lado, a determinação de Ba e Sr apresenta limitações referente ao processo de excitação dos átomos empregando uma chama ar/acetileno, as quais podem ser reduzidas ou eliminadas empregando uma chama mais energética de óxido nítrico/acetileno (Raposo, Costa et al.).

Entretanto, ao utilizar uma chama mais energética, esses elementos podem sofrer ionização, impossibilitando o processo de absorção atômica e conseqüentemente, a quantificação. Para evitar a ionização desses elementos na chama, é possível adicionar um supressor de ionização na curva de calibração e solução da amostra analisada, como por exemplo, o K ou Cs na forma de cloreto (Butcher 1999, Welz 1999)

Apesar da F AAS ser bastante difundida e conhecida para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos, quando comparada a técnica de determinação de ICP-OES, os valores de limite de detecção são superiores (Welz 1999, Becker 2005). Em contrapartida, o emprego de métodos de extração e pré-concentração que possibilitam utilizar elevadas massas de amostra para a posterior determinação por F AAS, surgem como uma alternativa interessante, assim como a LLE, permitindo diminuir os valores de limite de detecção.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo, serão descritos os equipamentos, materiais, reagentes e as amostras utilizadas, bem como os procedimentos experimentais empregados durante o desenvolvimento deste trabalho. Entre eles, o método de digestão por via úmida com sistema de alta pressão e aquecimento por radiação micro-ondas empregado para comparar os valores obtidos com o método proposto. Além disso, serão apresentados os procedimentos experimentais, bem como os parâmetros avaliados para otimização do método de preparo de amostra proposto (US-LLE) para posterior determinação Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr. Também, serão descritas as condições experimentais das técnicas espectrométricas (ICP-OES e F AAS) utilizadas para a determinação dos elementos.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 Método de extração líquido-líquido miniaturizado

Para o procedimento de pesagem das amostras, foi utilizada uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu, Japão), com resolução de 0,001 g e carga máxima de 220 g. Previamente as extrações, as amostras de petróleo foram aquecidas (80 ± 2 °C) em um banho de água (B-491 Heating Bath, Buchi, Suíça).

Foi utilizado um banho de ultrassom com potência de 200 W e frequência de 35 kHz (modelo TI-H 10, Elma Ultrasonic, Alemanha), com amplitude variável de até 100% e com temperatura máxima de 80 °C. A extração feita por agitação manual e com vórtex, para a qual foi usando um sistema vórtex (modelo QL – 901, Biomixer, Brasil). Para a etapa de centrifugação, foi utilizada uma centrífuga (modelo Q222T208, Quimis, Brasil) com capacidade de 8 tubos de 15 mL. A fase aquosa sedimentada foi separada utilizando uma microsseringa de 1000 μ L (modelo 1001.25 LTN Agulha fixa – Ponta Estilo 3, Hamilton, Estados Unidos). Os experimentos de adição de analito na amostra foram feitos utilizando um agitador mecânico (PT3100D, Kinematica, Suíça) com rotação mínima e máxima de 500 e 8000 rpm, respectivamente. A etapa de secagem dos sais NaCl e CaCl₂ foi feita em uma estufa convencional com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil). Todas as extrações feitas durante o desenvolvimento do método proposto foram feitas em frascos de polipropileno de 15 mL (Sarstedt, Alemanha).

3.1.2 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema de câmara única de reação

Para a obtenção dos valores de referência para os metais alcalinos e alcalino-terrosos, todas as amostras foram decompostas utilizando o método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas com câmara única de reação (SRC UltraWAVE®, Milestone, Itália). Esse sistema possui uma câmara de reação de PTFE com capacidade de 0,9 L, a qual é utilizada para introduzir um rotor com capacidade de 5 frascos de quartzo com volume de 40 mL. O sistema possui condições máximas de temperatura, pressão e potência de 300 °C, 199 bar e 1500 W, respectivamente.

Após o procedimento de decomposição, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno com volume máximo de 50 mL e avolumados a 25 mL.

3.1.3 Determinação dos analitos por ICP-OES e F AAS

A determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr foi feita em um instrumento de ICP-OES (modelo Optima 4300 DV, Perkin Elmer, Shelton, USA) com vista axial e aquisição simultânea do sinal. Este espectrômetro é equipado com um nebulizador do tipo GemCone, câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Port Melbourne, Austrália) e uma tocha de quartzo com um tubo injetor de alumina com 2,0 mm de diâmetro interno. Este equipamento também foi utilizado para a determinação do teor de carbono dissolvido nos digeridos e nos extratos. A fim de eliminar o CO₂ dissolvido nas soluções, os brancos, padrões e amostras foram borbulhados com argônio em um fluxo de 0,1 L min⁻¹ durante 2 min, utilizando um fluxômetro (Key Instruments, Hatfield, EUA). Para comparação, os elementos Ca, K, Mg e Na também foram determinados utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama (modelo, AAS Vario 6, AnalytikJena, Alemanha) equipado com um queimador monofenda (100 mm de comprimento) para chama ar-acetileno. Cabe destacar que Na e K foram determinados no modo de emissão atômica. O acetileno (99,8%, White Martins, Brasil) foi utilizado como gás combustível e ar comprimido foi utilizado como comburente. As condições operacionais dos equipamentos de ICP-OES e F AAS, assim como os comprimentos de onda monitorados estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições operacionais utilizadas na determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr, C e Y por ICP-OES e Ca, Mg, K e Na por F AAS.

| Analito | ICP-OES | | F AAS | |
|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|------------------|
| | Linha de emissão, nm | Linha de absorção, nm | Fenda espectral, nm | Corrente LCO, mA |
| Na | 589,592 | 589,0 | 0,2 | 3,0 |
| K | 766,490 | 766,5 | 0,2 | 4,0 |
| Li | 670,784 | nd | | |
| Ca | 396,847 | 422,2 | 0,2 | 4,0 |
| Mg | 285,213 | 285,2 | 1,2 | 2,0 |
| Ba | 493,408 | - | | |
| Sr | 421,552 | - | | |
| C | 193,030 | - | | |
| Y* | 371,029 | - | | |

Condições operacionais

| | |
|---|------|
| Potência do gerador de RF (W) | 1400 |
| Vazão do gás principal (L min ⁻¹) | 15 |
| Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹) | 0,20 |
| Vazão do gás nebulizador (L min ⁻¹) | 0,70 |

*Utilizado como padrão interno para a determinação de C

3.2 REAGENTES, MATERIAIS E SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA

Em todos os experimentos, a água utilizada inicialmente passou por um processo de destilação e posterior desionização em uma coluna de troca iônica e finalmente foi purificada em um sistema Milli-Q® (18,2 MΩ cm, Merck Millipore Corp, EUA). O ácido nítrico P.A (65%, Merck, Alemanha) e o ácido clorídrico P.A. (37%, Merck, Alemanha) utilizados foram submetidos a um processo de bidestilação em um sistema de sub-ebulição de quartzo (modelo duoPUR, Milestone, Itália). Em alguns experimentos de extração foi utilizado tolueno P.A. (99%, Neon, Brasil) e também o desemulsificante químico Dissolvan 961 (Clariant, Suíça).

A curva de calibração para a determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr por ICP-OES foi preparada na faixa de 2,5 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ a partir de diluições sucessivas de uma solução estoque multielementar de 10 mg L^{-1} (SCP33MS, SCP Science, Canadá) em HNO_3 5% (v/v). Também foi utilizada uma curva de calibração preparada a partir da diluição de uma solução estoque multielementar de 1000 mg L^{-1} (Merck IV, Merck, Alemanha) em HNO_3 5% na faixa de 250 a 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a determinação de Na, K, Ca e Mg, que apresentaram concentração elevada.

Para a determinação do teor de carbono dissolvido nos digeridos e extratos, foram preparadas soluções de calibração na faixa de 10 a 500 mg L^{-1} de C em HNO_3 5% (v/v), a partir da diluição de uma solução estoque de 10 g L^{-1} de C, preparada a partir da dissolução do ácido cítrico P.A. (Dinâmica, Brasil). Como padrão interno, foi utilizada uma solução de 1001,5 \pm 3 mg L^{-1} de ítrio em HNO_3 5% (Assurance, Spex CertiPrep®, EUA), a qual foi adicionada em todas as amostras, brancos e soluções de calibração na concentração de 1 mg L^{-1} .

Para a determinação de Na, K, Ca e Mg por F AAS foram preparadas curvas de calibração a partir da diluição de soluções estoque monoelementares de 1000 mg L^{-1} de cada elemento em HNO_3 5%. Para Ca (1000 mg L^{-1} de Ca, Merck, Alemanha), foi utilizada uma curva de calibração na faixa de 1,0 a 5,0 mg L^{-1} . Para a calibração de Mg (1000 mg L^{-1} de Mg, Merck, Alemanha), K (1000 mg L^{-1} de K, Merck, Alemanha) e Na (1000 mg L^{-1} de Na, Merck, Alemanha) foram preparadas curvas de calibração na faixa de concentração de 0,1 a 2,5 mg L^{-1} . Todas as curvas de calibração foram preparadas em HNO_3 5% (v/v). Nas curvas para Ca, Mg, Na e K foi adicionado 1% (v/v) de Schinkel (Niedzielski and Dostatni 2014) (10 g L^{-1} de CsCl e 100 g L^{-1} de LaCl, Merck, Alemanha).

A mesma solução padrão estoque utilizada para a preparação da curva de calibração de Li, Ba e Sr para as determinações por ICP-OES (Merck IV, Merck, Alemanha) e K e Mg (1000 mg L^{-1} de Mg e K, Merck, Alemanha) por F AAS foram utilizadas para os experimentos de adição de analito na amostra para avaliar a exatidão e precisão do método proposto. Para isso, foi feita a adição de 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Li, Ba e Sr e 50 e 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ para K e Mg, respectivamente. Para a adição de Ca e Na na amostra "A", foram preparadas soluções a partir da dissolução dos sais em água ultrapura nas concentrações de 100 e 10 g L^{-1} , respectivamente, a partir de CaCl_2 P.A (Dinâmica, Brasil) e NaCl P.A (Synth, Brasil).

3.3 AMOSTRAS

Foram usadas 8 amostras de petróleo, as quais foram identificadas, arbitrariamente, de A a H. Todas as amostras foram fornecidas pela Gerência de Tecnologia de Avaliação de Petróleos, do CENPES da PETROBRAS. Estas amostras são provenientes dos campos do pré-sal. A amostra “A” foi utilizada para o desenvolvimento do método proposto. As amostras foram recebidas em frascos de 15 L, os quais foram agitados manualmente durante 10 min para homogeneização. A seguir, foi separada uma alíquota de cada amostra em frascos de vidro âmbar de 1 L. Previamente aos procedimentos de extração e decomposição, as amostras foram homogeneizadas durante 2 min. É importante comentar que todas as amostras (exceto a E) são consideradas emulsões naturais, pois não foi feita a desemulsificação. Devido a isso, não foram determinados os parâmetros de densidade, °API e viscosidade, uma vez que as medidas apresentariam interferências devido a presença de água. O teor de água no petróleo foi determinado empregando a norma ASTM D 4377, a partir da titulação pelo método Karl Fischer. O teor de sedimentos foi determinado de acordo com a norma ASTM D 4807 utilizando uma membrana de nylon com porosidade de 0,45 µm (Tecnologia Sorbline). Para a determinação do teor de sais, foi aplicada a norma ASTM D6470 e os resultados são expressos em teor de NaCl (% m m⁻¹). Na Tabela 5 estão apresentados os teores de água, sedimento e sais.

Tabela 5 – Propriedades dos petróleos utilizados neste trabalho.

| Amostra | Teor de água (%) | Teor de sedimentos (%) | Teor de sal (%) |
|----------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|
| A | 8,23 ± 0,16 | 2,77 ± 0,33 | 2,67 ± 0,22 |
| B | 3,48 ± 0,03 | 0,708 ± 0,073 | 0,731 ± 0,010 |
| C | 2,15 ± 0,03 | 0,168 ± 0,012 | 0,561 ± 0,012 |
| D | 6,49 ± 0,30 | 2,33 ± 0,19 | 2,34 ± 0,26 |
| E | 0,203 ± 0,015 | 0,055 ± 0,015 | 0,0140 ± 0,003 |
| F | 5,55 ± 0,03 | 0,106 ± 0,008 | nd |
| G | 1,73 ± 0,01 | 0,540 ± 0,024 | nd |
| H | 0,790 ± 0,010 | 0,0810 ± 0,002 | nd |

nd= não determinado

Fonte: Autor (2022).

3.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE METAIS ALCALINOS E ALCALINO-TERROSOS EM PETRÓLEO

3.4.1 Método de referência

O método de MAWD-SRC foi aplicado de acordo com as condições experimentais de um estudo prévio (Enders, Anschau et al. 2020). Os valores obtidos para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr por ICP-OES após a etapa de decomposição foram utilizados como referência para a comparação com os valores obtidos pelo método de extração proposto. A decomposição foi feita em um sistema SRC contendo um rotor com capacidade de 5 frascos de quartzo (volume interno de 40 mL). Antes de iniciar o procedimento de decomposição, as amostras de petróleo foram homogeneizadas manualmente durante 2 min. Logo após, foram pesados cerca de 500 mg de amostra dentro de cada frasco de quartzo e adicionado 6 mL de HNO₃ concentrado. Imediatamente, foi feita uma etapa pré-oxidação dos hidrocarbonetos de menor peso molecular, que são mais facilmente oxidados. Esta pré-oxidação, consistiu em aquecer a amostra com HNO₃ concentrado a 100 °C durante 60 min em banho de aquecimento. A seguir, o rotor juntamente com os 5 frascos de quartzo, foram inseridos na cavidade do forno de micro-ondas (contendo uma cuba com volume de 0,9 L, onde foi adicionado 130 mL de água ultrapura e 5 mL de HNO₃ P.A) e o sistema foi pressurizado com 40 bar de argônio. O seguinte programa de irradiação foi iniciado: (i) rampa de 5 min até 90 °C; (ii) rampa de 10 min até 110 °C, permanecendo por 5 min; (iii) rampa de 10 min até 120 °C; (iv) rampa de 10 min até 130 °C; (v) rampa de 20 min até 250 °C, permanecendo por 15 min e (vi) etapa de resfriamento. Após o término do programa de irradiação, os digeridos foram recolhidos em frascos de polipropileno de 50 mL e avolumados a 25 mL com água ultrapura. Entre cada rodada de decomposição, os frascos de quartzo foram descontaminados com 6 mL de HNO₃ concentrado, empregando um programa de irradiação de 15 min até 250 °C (1500 W) e permanecendo por 10 min nesta temperatura, seguido de uma etapa de resfriamento. Para a descontaminação, o sistema foi pressurizado com 25 bar com Ar.

3.4.2 Extração líquido-líquido miniaturizada para a posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo

Inicialmente, foi feita uma revisão na literatura e de acordo com estudos que empregam métodos de extração para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleo, foram adaptadas as condições experimentais que deram início no desenvolvimento do método de extração proposto no presente trabalho. Todos os experimentos referentes a otimização do método foram feitos com a amostra "A". Para isso, foi feita a homogeneização da amostra durante 2 min sob agitação manual, seguida da pesagem de 2 g de petróleo diretamente em frascos de polipropileno (15 mL). Após, a amostra foi aquecida a 80 °C durante 10 min em um banho de aquecimento. Logo depois, foi adicionado 1000 µL da solução extratora (500:500 µL HNO₃:HCl 2 mol L⁻¹) e a mistura foi levada ao aquecimento novamente durante 2 min a 80 °C. Em seguida, os frascos foram agitados manualmente por 60 s. Posteriormente, os frascos foram centrifugados durante 10 min a 3450 rpm e, a fase aquosa sedimentada contendo os analitos foi recolhida com o auxílio de uma microseringa de 1000 µL e transferida para outro frasco de polipropileno (15 mL) e então, avolumado a 10 mL com HNO₃ 5%.

Também foram feitos experimentos utilizando um banho de ultrassom (US) para avaliar a combinação do método LLE miniaturizado descrito anteriormente com uma etapa adicional de extração no banho de US. Os seguintes parâmetros experimentais foram avaliados: tipo e concentração de solução extratora, tipo de agitação (manual, vórtex e US), duas extrações consecutivas na mesma alíquota de amostra, temperatura de aquecimento da amostra, três etapas de agitação manual, adição de tolueno e desmulsificante na amostra e etapa de sedimentação. Na Figura 1 estão apresentadas todas as condições experimentais avaliadas no método proposto de extração líquido-líquido miniaturizado estão. Na Figura 2 estão apresentadas todas as etapas do procedimento experimental do método proposto, exceto o uso do US, o qual será apresentado posteriormente.

Figura 1 – Fluxograma dos procedimentos experimentais avaliados.

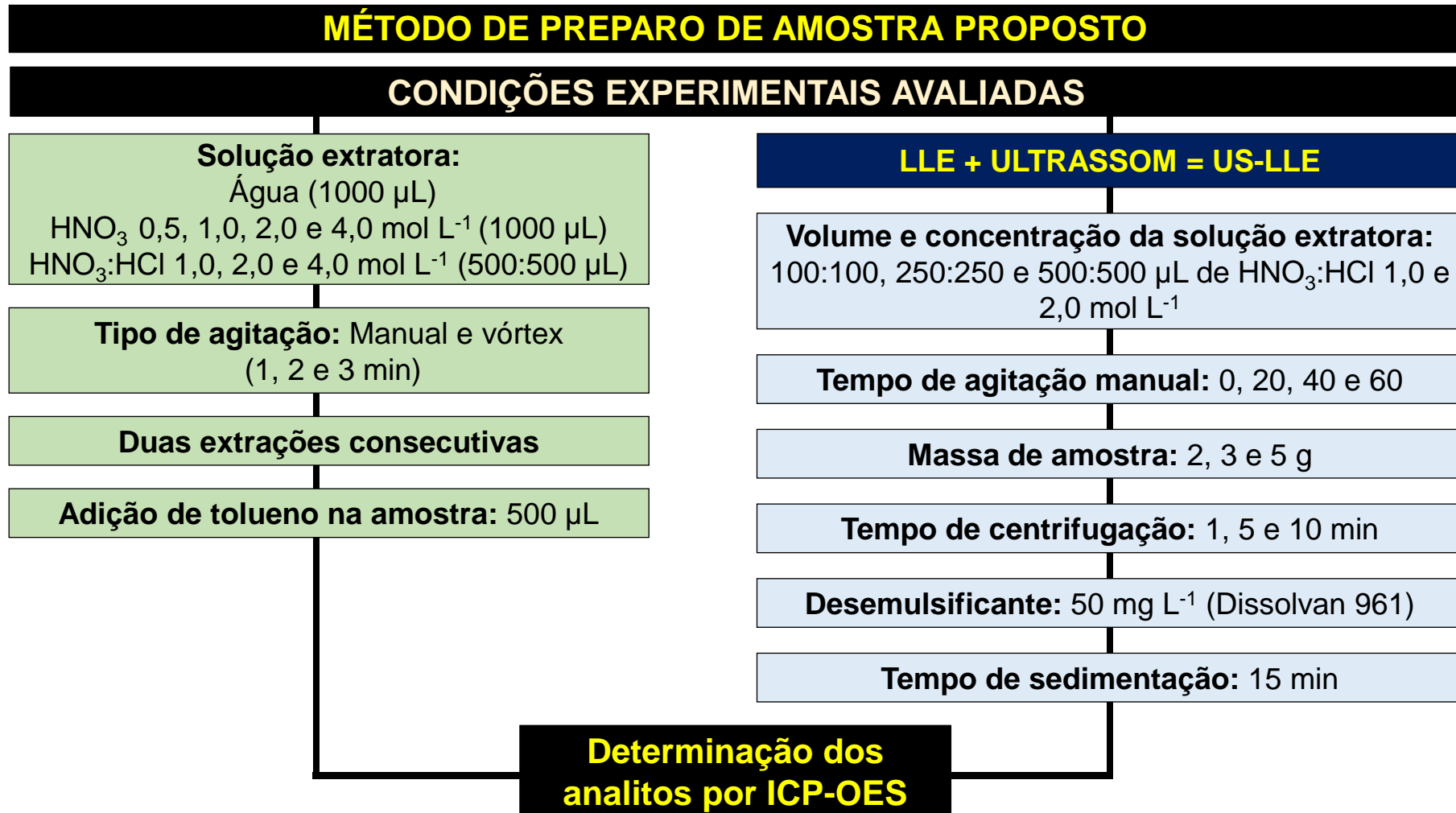
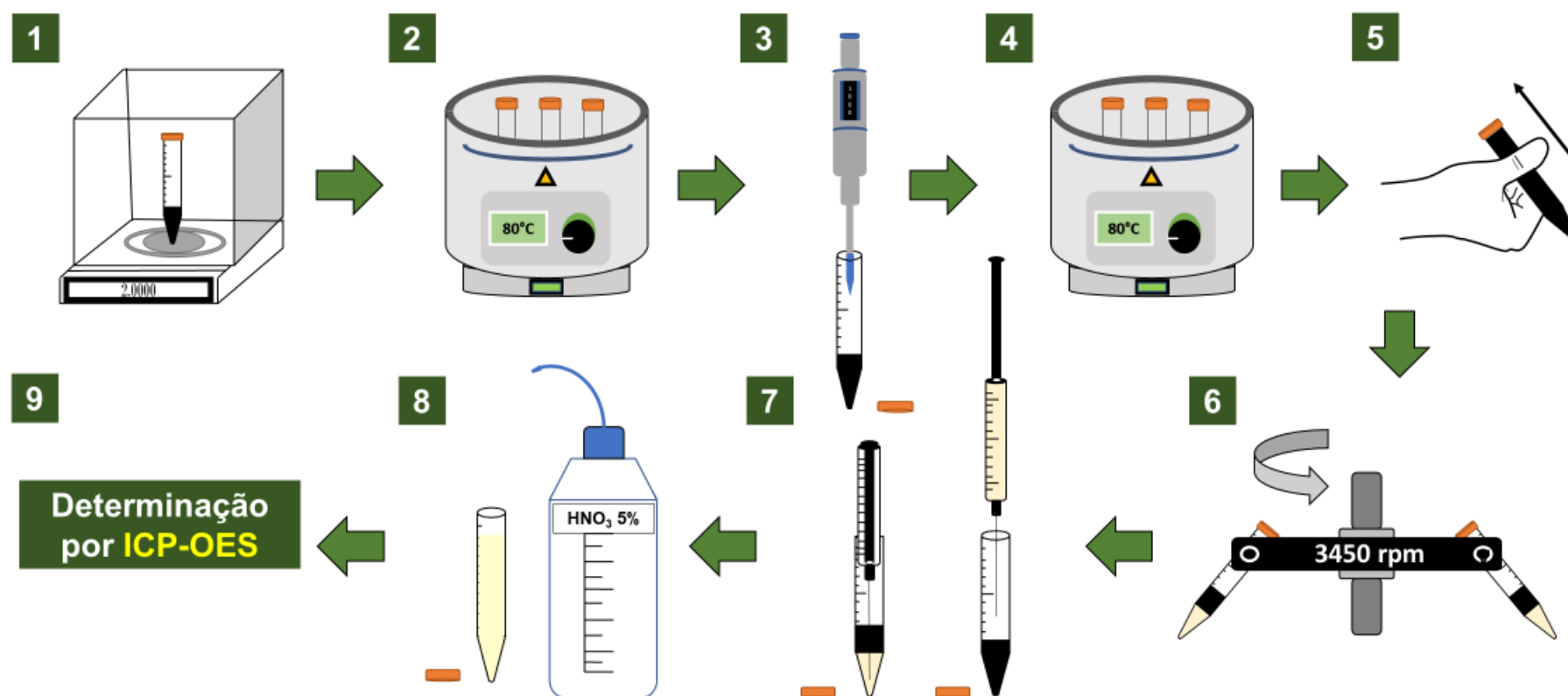


Figura 2 – Procedimento experimental do método de LLE miniaturizado.



1 Pesagem (2 g)

5 Agitação manual
(60 s)

2 Aquecimento da amostra (10 min)

6 Centrifugação (10 min)

3 Adição da solução extratora

7 Coleta da fase aquosa

4 Aquecimento da mistura (2 min)

8 Aferição (10 mL)

Fonte: Autor (2022).

3.5 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO PROPOSTO

Para a avaliação da exatidão e precisão do método proposto, os resultados foram comparados com os obtidos por ICP-OES após MAWD-SRC. Além disso, a exatidão e precisão do método proposto foram avaliadas realizando ensaios de recuperação a partir da adição dos analitos com concentrações próximas dos valores encontrados para cada analito pelo método de referência (MAWD-SRC). Para isso, foi feita a incorporação de soluções aquosas contendo os analitos em 20 g da amostra "A" a partir da agitação mecânica durante 30 min a 60 °C e 7000 rpm. Dessa forma, foram feitos três experimentos: i) adição de 5 µg g⁻¹ de Li, Ba e Sr a partir de uma solução estoque multielementar de 1000 mg L⁻¹ (Merck IV, Merck, 1000 mg L⁻¹), ii) adição de 50 µg g⁻¹ de K e 100 µg g⁻¹ de Mg a partir de soluções padrões monoelementares de K e Mg, ambas com concentração de 1000 mg L⁻¹ e iii) adição de 1000 µg g⁻¹ de Ca e 10000 µg g⁻¹ de Na a partir de soluções salinas de 10 g L⁻¹ de CaCl₂ e de NaCl 100 g L⁻¹ de Na, as quais foram preparadas a partir dos sais de CaCl₂ e NaCl. Após a etapa de adição dos analitos na amostra a partir da incorporação das soluções aquosas, foram feitos os experimentos de extração com as condições otimizadas do método proposto. Cabe destacar que foram feitos testes estatísticos para comparação entre os resultados obtidos. Para isso, foi utilizado o teste *t-Student* (com nível de confiança de 95%) para a comparação de duas médias. Esse teste foi feito utilizando o *software* GraphPad InStat, versão 3.0, 1997 (GraphPad InStat Software, San Diego, EUA).

Com o propósito de escolher uma condição adequada para a extração de todos os elementos empregando o método proposto, os parâmetros experimentais apresentados na Figura 2 foram avaliados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento do método de extração líquido-líquido (LLE) miniaturizado para posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo e por ICP-OES. Além disso, serão apresentados os valores de referência obtidos empregando o método de preparo de amostra MAWD-SRC e determinação por ICP-OES para a comparação dos valores.

4.1 AMOSTRAS

Inicialmente, foram selecionados 8 petróleos com características de leve a médio, os quais foram nomeados de A a H. Estas amostras foram enviadas pelo CENPES a partir de um projeto de pesquisa. O primeiro procedimento feito, foi a homogeneização das amostras empregando agitação manual dos frascos, por 10 min. Após, uma alíquota de, aproximadamente 1000 g de cada amostra foi transferida para um frasco de vidro âmbar de 1 L.

4.2 MÉTODO DE DIGESTÃO POR VIA ÚMIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS EM SISTEMA DE CÂMARA ÚNICA DE REAÇÃO

Para a obtenção dos valores de referência, as amostras foram digeridas por MAWD-SRC e a determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr foi feita por ICP-OES, de acordo com as condições apresentadas em um estudo prévio (Enders, Anschau et al. 2020). Ainda, os elementos Na, Ca, Mg e K, que geralmente estão em concentrações mais elevadas em petróleos do pré-sal e que causam maiores danos nas refinarias, foram determinados por F AAS para avaliar a exatidão dos resultados.

Para o procedimento de decomposição, aproximadamente 500 mg de amostra foram pesados, diretamente nos frascos de quartzo, com o auxílio de uma seringa e, logo depois foram adicionados 6 mL de HNO₃ concentrado. Os frascos contendo a amostra e o HNO₃ foram fechados, colocados no rotor e levados a aquecimento em um banho maria a 100 °C durante 90 min, para promover uma pré-decomposição dos hidrocarbonetos de menor peso molecular. Esta etapa foi feita para prevenir um aumento brusco de pressão nos frascos durante o programa de decomposição no sistema de micro-ondas. O procedimento e o programa de irradiação estão descritos no item 3.4.1 (Materiais e métodos). É importante destacar que todos os digeridos apresentaram um aspecto límpido e sem resíduos insolúveis. Finalmente, foi feita a determinação por ICP-OES e os resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr por ICP-OES após MAWD-SRC (média \pm desvio padrão, n=3).

| Elemento, $\mu\text{g g}^{-1}$ | Petróleos | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | A | B | C | D | E | F | G | H |
| Li | $3,27 \pm 0,01$ | $0,190 \pm 0,010$ | $0,100 \pm 0,001$ | $1,57 \pm 0,01$ | $< 0,09$ | $0,432 \pm 0,041$ | $0,277 \pm 0,009$ | $0,247 \pm 0,020$ |
| Na | 9008 ± 266 | 2835 ± 58 | 823 ± 38 | 7467 ± 90 | $15,2 \pm 1,1$ | 2559 ± 189 | 897 ± 32 | 152 ± 5 |
| K | $54,1 \pm 3,7$ | $92,0 \pm 2,6$ | $14,7 \pm 0,7$ | $54,0 \pm 1,2$ | $< 0,90$ | $43,0 \pm 1,0$ | $8,17 \pm 0,55$ | $1,35 \pm 0,10$ |
| Ba | $2,71 \pm 0,08$ | $0,155 \pm 0,010$ | $0,400 \pm 0,001$ | $0,401 \pm 0,005$ | $< 0,14$ | $0,701 \pm 0,004$ | $18,1 \pm 1,5$ | $0,291 \pm 0,030$ |
| Ca | 1121 ± 23 | 220 ± 2 | 671 ± 3 | 1884 ± 48 | $21,2 \pm 0,5$ | 879 ± 43 | 490 ± 38 | 311 ± 29 |
| Mg | 110 ± 1 | $67,0 \pm 1,2$ | 131 ± 1 | 209 ± 3 | $1,98 \pm 0,05$ | 188 ± 14 | $41,6 \pm 3,7$ | $48,3 \pm 5,1$ |
| Sr | $13,7 \pm 0,1$ | $18,7 \pm 0,3$ | $5,00 \pm 0,03$ | $11,9 \pm 0,1$ | $0,412 \pm 0,045$ | $17,6 \pm 2,0$ | $5,67 \pm 0,45$ | $3,52 \pm 0,30$ |

Fonte: Autor (2022).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, pode ser observado que as concentrações dos metais alcalinos e alcalino-terrosos apresentaram uma grande variação entre as amostras. Em virtude de os petróleos utilizados neste trabalho serem provenientes do pré-sal, espera-se encontrar concentrações elevadas para alguns elementos, principalmente aqueles que estão presentes na forma de cloreto e carbonato, como por exemplo o Na, Ca e Mg. Dentre estes, o Na foi o elemento que apresentou maior concentração em todas as amostras, visto que geralmente o principal sal contido em uma emulsão natural de petróleo é o NaCl. A seguir, os elementos Ca, Mg e K, foram os que apresentaram maiores concentrações em todas as amostras. Em relação ao Sr, Ba e Li, estes apresentaram concentrações menores em relação ao demais elementos.

De maneira geral, as amostras A, D e F apresentaram maiores concentrações para todos os elementos quando comparadas as amostras B, C, E, G e H. A amostra E passou por um processo de dessalgação para remoção dos sais e sedimentos na refinaria, por isso apresenta valores inferiores às outras amostras para a maioria dos analitos. Contudo, mesmo após o processo de dessalgação foi possível quantificar Ca, Mg, Na, K e Sr. Entretanto, estes elementos estão em baixas concentrações, enquanto Ba e Li ficaram abaixo do limite de quantificação. Isto mostra que mesmo realizando o processo de dessalgação, não houve a remoção completa de todos os sais contidos no petróleo, os quais ainda podem causar danos durante os processos de refino. Além disso, isto evidencia a importância do desenvolvimento de métodos para o controle desses elementos em petróleos.

Ainda, para a avaliação da exatidão, os digeridos foram determinados por F AAS. Entretanto, foram feitas as determinações somente de Na, K, Ca e Mg, pois estes elementos estão presentes em maiores concentrações e são compatíveis com a faixa linear de calibração da técnica usada. Além disso, não foi feita a determinação de Na, K, Ca e Mg nas amostras F, G e H por F AAS e, os valores de referência utilizados para comparação com o método proposto foram obtidos a partir de um trabalho prévio (Enders 2019). Na Tabela 7, estão apresentados os resultados para Na, K, Ca e Mg por F AAS e ICP-OES.

Tabela 7 – Resultados obtidos para Na, K, Ca e Mg por ICP-OES e F AAS após MAWD-SRC.
(valores em %, média \pm RSD, n= 3)

| Elemento | | Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$ | | | | |
|----------|---------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| | | A | B | C | D | E |
| Na | ICP-OES | 9008 \pm 266 | 2835 \pm 58 | 823 \pm 38 | 7467 \pm 90 | 15,2 \pm 1,1 |
| | F AAS | 9326 \pm 347 | 2916 \pm 141 | 853 \pm 26 | 6821 \pm 362 | 14,8 \pm 0,1 |
| K | ICP-OES | 54,1 \pm 3,7 | 92,0 \pm 2,6 | 14,7 \pm 0,7 | 54,0 \pm 1,2 | < 0,90 |
| | F AAS | 51,9 \pm 2,5 | 89,7 \pm 3,0 | 14,0 \pm 1,4 | 49,9 \pm 4,7 | < 15,0 |
| Ca | ICP-OES | 1121 \pm 23 | 220 \pm 2 | 671 \pm 3 | 1884 \pm 48 | 21,2 \pm 0,5 |
| | F AAS | 1178 \pm 59 | 218 \pm 9 | 653 \pm 38 | 1773 \pm 81 | 22,4 \pm 1,9 |
| Mg | ICP-OES | 110 \pm 1 | 67,0 \pm 1,2 | 131 \pm 1 | 209 \pm 3 | 1,98 \pm 0,05 |
| | F AAS | 110 \pm 4 | 64,6 \pm 3,1 | 124 \pm 5 | 201 \pm 5 | < 5,0 |

Fonte: Autor (2022).

Após a etapa de determinação por F AAS, os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos por ICP-OES e não foi observada diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) para todos os elementos nas amostras A, B, C, D e E. Na amostra E os valores obtidos para Mg por F AAS e K por F AAS e ICP-OES foram inferiores ao LOQ.

4.3 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE LLE MINIATURIZADO

Previamente ao início dos experimentos para o desenvolvimento do método proposto foi feita uma revisão na literatura sobre métodos de preparo de amostras e posterior determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleos. Foi visto que a maioria dos estudos envolvendo a extração de metais alcalinos e alcalino-terrosos em petróleo utilizam solventes orgânicos, como dispersores ou emulsificantes para auxiliar a extração destes elementos. Em relação a solução extratora, uma solução diluída de HNO₃ geralmente é utilizada para solubilizar estes elementos. (Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012, Trevelin, Marotto et al. 2016). Dessa maneira, foram feitas adaptações das condições experimentais a partir de métodos que empregam a extração líquido-líquido utilizando pequenos volumes de reagentes para a extração de metais alcalinos e alcalino-terrosos em amostras de petróleo e seus derivados e outros tipos de óleos. As condições foram adaptadas a partir dos trabalhos apresentados na Tabela 3 no *item 2.4 (REVISÃO BIBLIOGRÁFICA)*.

O procedimento experimental do método proposto consistiu na pesagem de aproximadamente 2 g de petróleo diretamente em frascos de polipropileno (15 mL). Após, os frascos contendo a amostra, foram inseridos em um banho de aquecimento (80 °C por 10 min). Em seguida, 1000 µL de solução extratora foram adicionados na amostra, a mistura (amostra e solução extratora) foi mantida sob aquecimento durante 2 min a 80 °C. Posteriormente, a mistura foi agitada manualmente durante 60 s, seguido pela centrifugação por 10 min (3450 rpm) para favorecer a separação completa das fases (aquosa e orgânica). Finalmente, a fase aquosa sedimentada foi recolhida com o auxílio de uma microsseringa, transferida para outro frasco de polipropileno de 15 mL e avolumada a 10 mL com HNO₃ 5%.

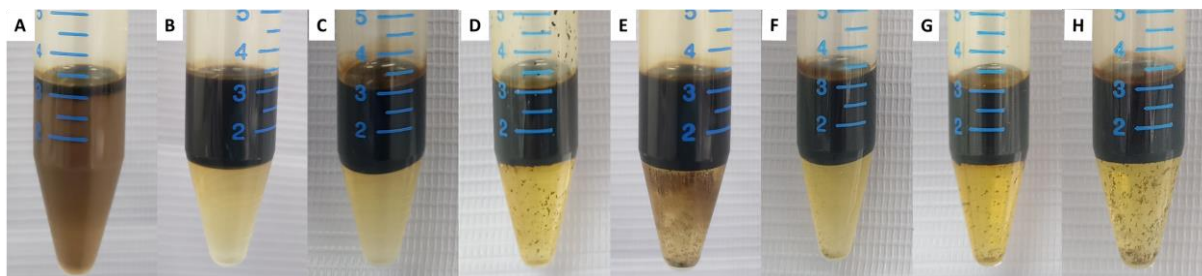
Os seguintes parâmetros experimentais foram avaliados: tipo e concentração de solução extratora, tipo de agitação (manual, vórtex e US), duas extrações consecutivas na mesma alíquota de amostra, temperatura de aquecimento da amostra, três etapas de agitação manual e adição de tolueno e desmulsificante na amostra. Todos os resultados referentes a otimização do método proposto serão expressos em concordância (%) com os valores de referência obtidos por ICP-OES após MAWD-SRC.

4.3.1 Avaliação do tipo e concentração da solução extratora

O princípio de extração líquido-líquido é baseado na solubilização dos analitos presentes na amostra em um solvente extrator adequado. Dessa maneira, é de suma importância escolher um reagente ou uma mistura de reagentes que tenha afinidade pelos analitos, possibilitando a eficiente extração dos mesmos da amostra. Geralmente, o HNO₃ diluído ou concentrado é a solução extratora mais comum em métodos de extração para a determinação de metais (Trevelin, Marotto et al. 2016, Wuyke, Oropeza et al. 2017, Rovasi Adolfo, Cícero et al. 2020). A mistura de HNO₃ e HCl também pode ser utilizada para a extração de metais (Bakircioglu, Kurtulus et al. 2013). Dessa forma, no presente estudo foram avaliadas as seguintes soluções extratoras: 1000 µL de água, 1000 µL de HNO₃ (0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mol L⁻¹) e a mistura de 500:500 µL de HNO₃:HCl 1,0, 2,0 e 4 mol L⁻¹.

O procedimento experimental empregado está descrito no item 3.4.2 (Materiais e Métodos). Na Figura 3 está mostrado o aspecto visual da separação das fases para cada solução extratora avaliada após a LLE.

Figura 3 – Aspecto visual das fases aquosa e orgânica após aplicação da LLE. (A) água, (B) HNO_3 0,5 mol L⁻¹, (C) HNO_3 1,0 mol L⁻¹, (D) HNO_3 2,0 mol L⁻¹, (E) HNO_3 4,0 mol L⁻¹, (F) HNO_3 :HCl 0,5 mol L⁻¹, (G) HNO_3 :HCl 1,0 mol L⁻¹ e (H) HNO_3 :HCl 2,0 mol L⁻¹.

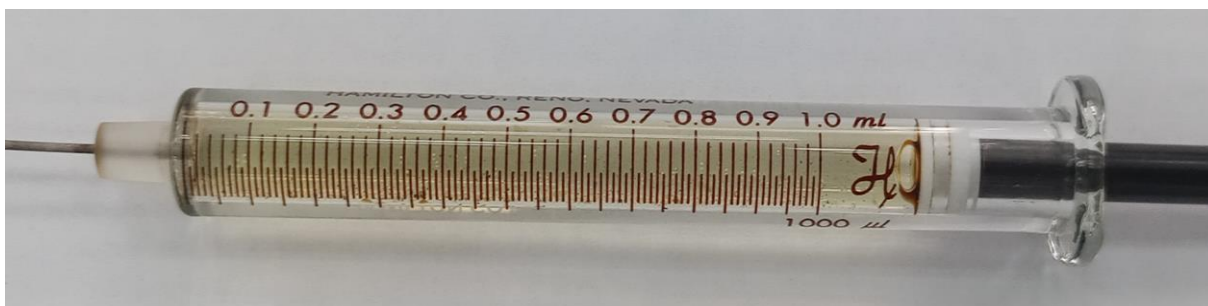


Fonte: Autor (2022)

Como pode ser observado na Figura 3, quando foi utilizado somente água como solvente extrator, houve a formação de uma emulsão através da incorporação da água no petróleo, a qual não foi possível separar durante a etapa de centrifugação. Devido a isto, foi feita uma avaliação adicionando uma etapa de aquecimento dos frascos a 80 °C durante 30 min após a centrifugação com o intuito de diminuir a viscosidade do meio e promover a coalescência e sedimentação da água incorporada na amostra. Entretanto, a emulsão formada permaneceu estável. Dessa forma, o emprego da água foi considerado inadequado para o procedimento de extração.

Por outro lado, em todas as avaliações feitas com HNO_3 e com a mistura de HNO_3 e HCl, a fase aquosa foi completamente separada após a etapa de centrifugação. Em relação as soluções ácidas avaliadas, todas apresentaram aspecto visual semelhante, exceto quando foi utilizado o HNO_3 4,0 mol L⁻¹. Como pode ser visto, houve a sedimentação de uma pequena fração da amostra juntamente com a fase aquosa nesta condição. Além disto, é importante comentar que empregando HNO_3 4 mol L⁻¹ e HNO_3 :HCl 2 mol L⁻¹, houve a formação de uma fina camada sólida entre as fases aquosa/orgânica, que dificultou coleta da fase aquosa com a microseringa. Entretanto, isso foi mais pronunciado quando foi utilizado HNO_3 4 mol L⁻¹ e, pode ser explicado devido ao aumento da concentração do HNO_3 e, conseqüentemente, do seu poder oxidativo, promovendo reações de decomposição de hidrocarbonetos de menor peso molecular presentes no petróleo. Por esse motivo, a solução de HNO_3 4 mol L⁻¹ não foi considerada adequada para o método proposto. Na Figura 4 está mostrado a microseringa após a coleta da fase aquosa empregando HNO_3 2 mol L⁻¹.

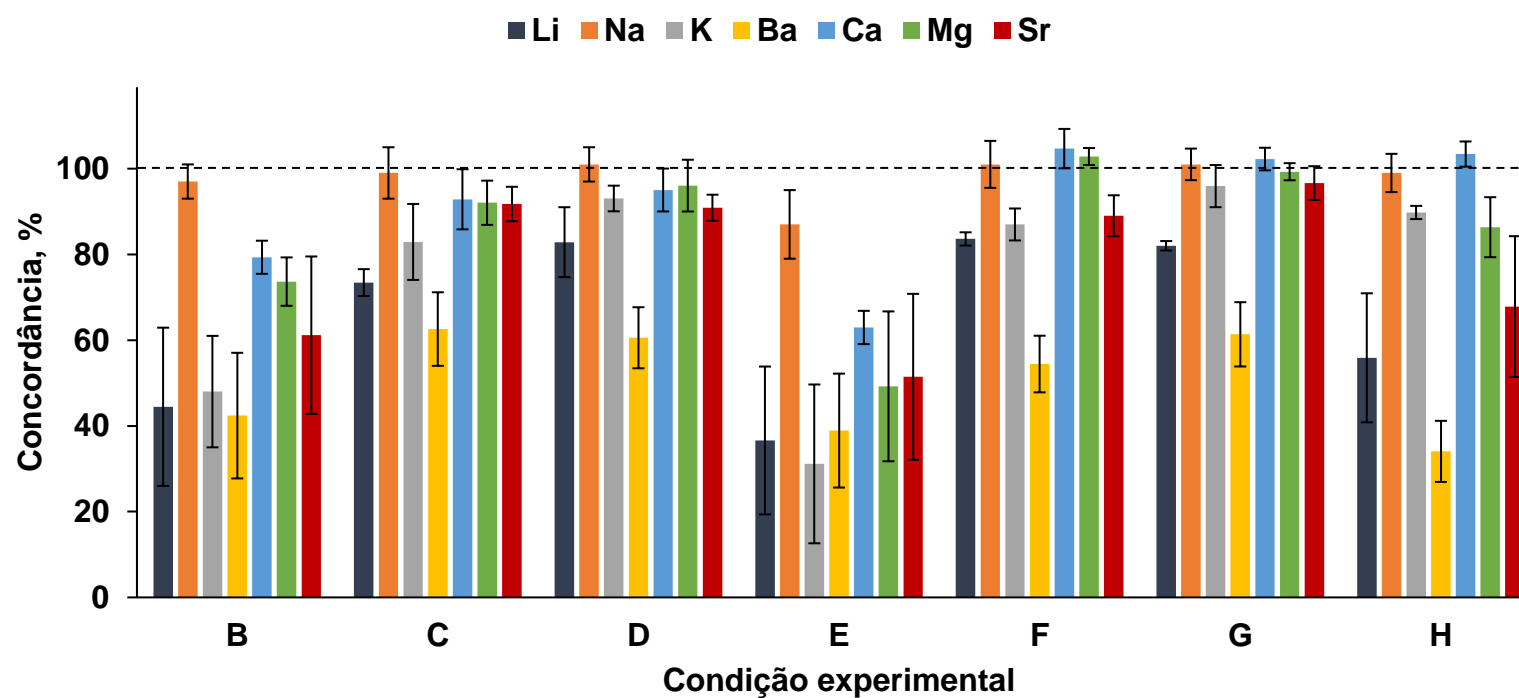
Figura 4 – Fase aquosa contendo os analitos após ser coletada com uma microsseringa de 1000 μL .



Fonte: Autor (2022).

É importante evidenciar que, além do volume de solução extratora adicionado (1000 μL) ter sido separado após a etapa de centrifugação, também ocorreu a separação de uma fração de água presente no petróleo durante a extração. Como pode ser visto na Figura 4, o volume de fase aquosa coletado foi superior a 1000 μL . Os resultados obtidos para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação das diferentes soluções extradoras estão apresentados na Figura 5. Os resultados referentes a otimização do método proposto serão expressos em concordância (%) com os valores de referência obtidos por ICP-OES após MAWD-SRC.

Figura 5 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação do tipo e concentração de solução extratora utilizada no método de LLE miniaturizado. Determinação dos analitos por ICP-OES. A linha tracejada representa 100% de concordância com os valores de referência obtidos por MAWD-SRC e ICP-OES. $n=3$.



1000 μL de **B)** HNO_3 0,5 mol L^{-1} , **C)** HNO_3 1,0 mol L^{-1} , **D)** HNO_3 2,0 mol L^{-1} , **E)** HNO_3 4,0 mol L^{-1} e 500:500 μL de **F)** HNO_3 : HCl 1,0 mol L^{-1} **G)** HNO_3 : HCl 2,0 mol L^{-1} e **H)** HNO_3 : HCl 4,0 mol L^{-1}

Fonte: Autor (2022).

Como pode ser visto na Figura 5, foi possível obter resultados quantitativos para Na (concordâncias entre 97 e 102%) em todas as condições avaliadas, exceto na condição de HNO_3 4 mol L^{-1} , a qual apresentou concordância de 87%. Isto evidencia que o Na apresenta maior facilidade de ser extraído em relação aos demais elementos. As concordâncias obtidas para Li e K utilizando HNO_3 0,5, 1,0 e 2,0 mol L^{-1} variaram de 44 a 82%, tornando evidente a melhora na extração de acordo com o aumento da concentração de HNO_3 . Isto também ocorreu para Ba, Ca, Mg e Sr, como pode ser visto as concordâncias foram crescentes de acordo com o aumento da concentração de HNO_3 . De acordo com a afirmação anterior que, ao aumentar a concentração do ácido, tem-se uma melhora na extração dos elementos, esperava-se uma melhora na extração utilizando HNO_3 4 mol L^{-1} . Entretanto, como pode ser observado, as concordâncias para Li, K, Ba, Ca, Mg e Sr foram inferiores a 64% e para Na foi de 87%. Esta diminuição nas concordâncias provavelmente foi causada devido a formação do filme sólido na interface fase aquosa/orgânica, mencionado anteriormente, dificultando a introdução da microsseringa e conseqüentemente, a separação completa da fase aquosa contendo os analitos.

Em relação a avaliação do uso de HNO_3 , ficou evidente que ao aumentar a concentração de HNO_3 até 2 mol L^{-1} , tem-se uma melhora na eficiência de extração dos analitos. Entretanto, com o uso da solução de HNO_3 para 4 mol L^{-1} , o petróleo começou a degradar, dificultando a separação da fase aquosa contendo os analitos. Dessa forma, a solução de HNO_3 2,0 mol L^{-1} apresentou os melhores resultados para Na, K, Ca, Mg e Sr, com concordâncias na faixa de 93 a 101%, enquanto para Li e Ba foram de 83 e 60%, respectivamente.

Quanto aos resultados obtidos através da avaliação da mistura de HNO_3 e HCl, foi possível melhorar a extração de Ca e Mg utilizando 500:500 μL de HNO_3 :HCl 1,0 mol L^{-1} em relação as extrações usando somente HNO_3 . As concordâncias obtidas para Ca e Mg foram de 102%. Entretanto, as concordâncias obtidas para Li, K, Ba e Sr foram entre 54 e 89%. Quando foi utilizado 500:500 μL de HNO_3 :HCl 2,0 mol L^{-1} , foi possível obter concordâncias entre 96 e 102% para K, Ca, Mg e Sr, as quais foram superiores a aquelas obtidas empregando somente HNO_3 . Porém, as concordâncias obtidas para Li e Ba foram de 82 e 61% empregando 500:500 μL de HNO_3 :HCl 2,0 mol L^{-1} . Empregando 500:500 μL de HNO_3 :HCl 4,0 mol L^{-1} houve a dificuldade de separação da fase aquosa como já mencionado anteriormente e, as concordâncias

obtidas foram inferiores a 90% para K, Ca, Mg e Sr, enquanto para Li e Ba foram inferiores a 56%.

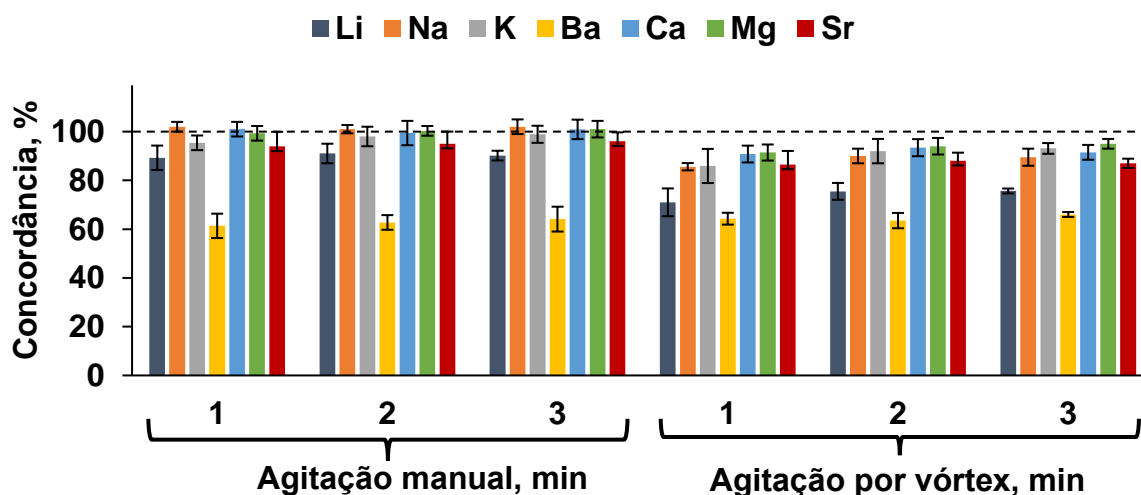
Embora os resultados para Ba e Li não terem sido concordantes com os valores de referência para todas as soluções extratoras avaliadas, empregando 500:500 μL de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 2,0 mol L^{-1} foi possível obter resultados satisfatórios para Na, K, Ca, Mg, e Sr, os quais não apresentaram diferença estatística em comparação com os valores de referência. Dessa forma, o método de LLE miniaturizado foi considerado adequado para a extração de Na, K, Ca, Mg e Sr na amostra "A" empregando a solução extratora 500:500 μL de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 2,0 mol L^{-1} . Além disso, pode-se concluir que a combinação do HCl com HNO_3 possui um efeito positivo na eficiência de extração de K e Sr, os quais foram mais próximos de 100% em comparação aos resultados obtidos empregando somente HNO_3 . Assim, as próximas avaliações têm como objetivo melhorar a eficiência de extração de Li e Ba, visto que, estes elementos apresentaram resultados insatisfatórios até o momento.

4.3.2 Avaliação do tempo de agitação manual e por vórtex

Uma das principais variáveis que influenciam a eficiência de extração é a superfície de contato entre amostra e a solução extratora, a qual deve ser eficiente para ocorrer a transferência completa dos analitos presentes na amostra para a solução extratora. Considerando que no presente trabalho a solução extratora não é miscível na amostra e que os elementos estão presentes principalmente dissolvidos em gotículas de água emulsionadas no petróleo (Pessoa, Hauser-Davis et al. 2012), torna-se necessário promover uma agitação vigorosa dos frascos contendo a amostra e solução extratora, para promover uma eficiente interação e conseqüentemente extração dos analitos. Dentre as formas mais comuns de agitação nos métodos de extração, cabe destacar a agitação manual, por vórtex, banho de ultrassom e mesa agitadora (Souza, Saraceno et al. 2007, Spanu, Roncoroni et al. 2022).

Neste estudo, foi avaliada a influência do tempo de agitação manual e por vórtex durante 1, 2 e 3 min. Na Figura 6, estão apresentados os resultados obtidos para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação da agitação manual e por vórtex.

Figura 6 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr usando agitação manual e por vórtex. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3



Fonte: Autor (2022).

Conforme os resultados apresentados na Figura 6, a agitação manual se mostrou mais eficiente para a extração de todos os elementos independente do tempo de agitação avaliado em comparação com a agitação por vórtex. Como pode ser visto, as concordâncias obtidas para Na, K, Ca, Mg e Sr empregando 1, 2 ou 3 min de agitação manual variaram entre 94 e 102%, enquanto Li apresentou concordâncias de 89 a 91% e Ba de 61 a 64%. Dessa forma, o tempo de 1 min de agitação manual foi considerado suficiente para obter concordâncias próximas de 100% para Na, K, Ca, Mg e Sr e os resultados não apresentaram diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%). Por outro lado, os resultados para Li e Ba empregando agitação manual foram inferiores, os quais podem estar relacionados com a forma em que estes elementos estão presentes no petróleo e a suas solubilidades na solução extratora empregada.

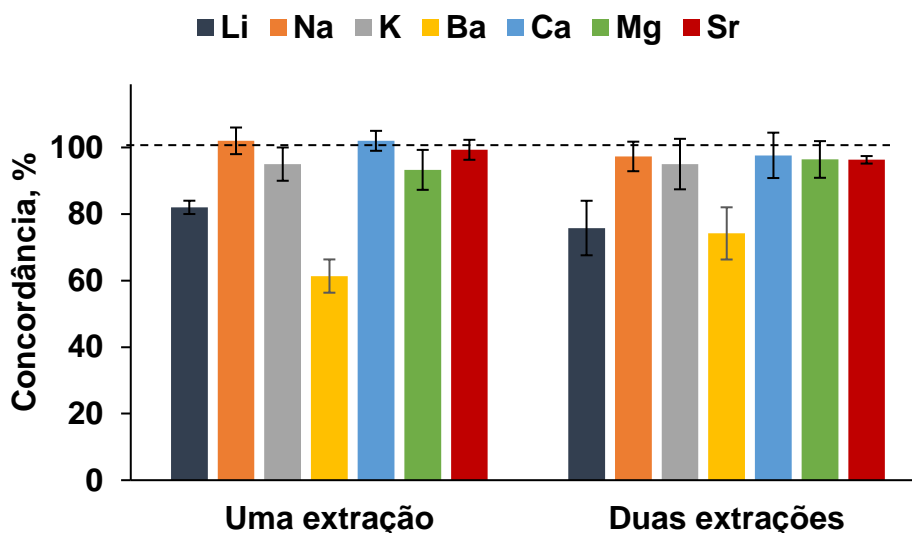
Os resultados obtidos empregando a agitação por vórtex não apresentaram variações significativas em todos os tempos de agitação avaliados, evidenciando que ao aumentar o tempo de agitação não houve uma melhora na eficiência de extração destes elementos. Esses resultados podem estar relacionados com o sistema utilizado neste trabalho e a formação de um vórtex ineficiente, com agitação branda, o qual foi

possível ser visualizado durante o experimento. Em vista disso, os experimentos subsequentes foram conduzidos empregando a agitação manual por 1 min.

4.3.3 Avaliação de duas extrações consecutivas

Com o propósito de extrair quantitativamente todos os elementos empregando o método de LLE miniaturizado, foram avaliadas duas etapas de extrações consecutivas na mesma alíquota de amostra. Para isso, foi feito o procedimento de extração até a etapa de recolhimento do extrato, o qual foi transferido para outro frasco. A seguir, os mesmos frascos, contendo a amostra, foram levados ao banho de aquecimento novamente e foi adicionada uma nova alíquota de solução extratora (500:500 μL de $\text{HNO}_3\text{:HCl}$ 2,0 mol L^{-1}) e feita uma segunda extração empregando a agitação manual durante 60 s. Após a segunda etapa de extração, a fase aquosa foi recolhida e transferida para o mesmo frasco, já contendo 1 mL de fase aquosa, a seguir o frasco foi avolumado a 10 mL com HNO_3 5% previamente a etapa de determinação. Este experimento foi feito utilizando 2 g de amostra, a temperatura do banho de aquecimento foi de 80 °C, o tempo de aquecimento de 10 min e o tempo de centrifugação foi de 10 min para as duas etapas de extração. Os resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr foram comparados com apenas uma etapa de extração e estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr empregando duas extrações consecutivas. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. $n=3$



Fonte: Autor (2022).

Como pode ser visto na Figura 7, empregando duas etapas de extração, foi possível obter resultados concordantes com os valores de referência para Na, K, Ca, Mg e Sr, os quais variaram de 95 a 98%. Entretanto, mesmo empregando duas extrações consecutivas as concordâncias obtidas para Li e Ba foram de 76 e 74%, respectivamente. Para Li, a concordância obtida foi menor que o valor encontrado realizando uma extração (82%), porém, o RSD foi maior quando foram feitas duas extrações. Já a extração de Ba apresentou uma melhora de 13% em relação a uma etapa de extração. Cabe destacar que os resultados para Li, Na, K, Ca, Mg e Sr não apresentaram diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) em relação ao procedimento de extração empregando apenas uma extração. Assim, possivelmente os resultados obtidos para estes elementos estão relacionados com a primeira etapa de extração, visto que as concordâncias foram próximas de 100% empregando apenas uma etapa de extração. De acordo com Neff et al. (1995), o Ba pode estar presente na água naturalmente emulsificada no petróleo na forma de $BaSO_4$, o qual apresenta baixa solubilidade em água e soluções de ácido diluído e, como consequência, pode precipitar (Neff and Sauer 1995). Os autores também relatam que o Ba pode ser complexado por compostos orgânicos contidos no petróleo, os quais interagem com a fase orgânica. Devido a isto, a extração de Ba apresenta

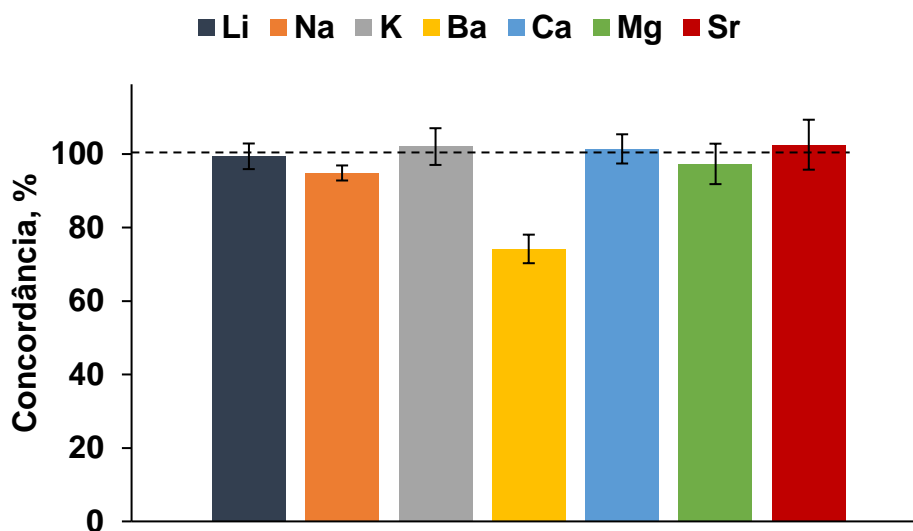
maiores dificuldades empregando as condições experimentais avaliadas até então. Já para Li, não foi encontrada uma justificativa para a extração ser ineficiente. Entretanto, o Li pode estar presente na forma de um sal pouco solúvel ou contido na matriz da amostra, dificultando a solubilização completa na solução extratora. Assim, como não houve melhora significativa empregando duas etapas de extração, os experimentos seguintes foram realizados empregando uma etapa de extração. Assim, devido aos resultados obtidos para Li e Ba terem apresentado concordâncias com os valores de referência inferiores a 80 %, posteriormente, foi avaliada a influência da adição de tolueno no petróleo para a extração destes elementos.

4.3.4 Avaliação da adição de tolueno na amostra

A determinação de metais por técnicas espectrométricas como ICP-OES e ICP-MS em amostras de petróleo pode ser feita a partir da solubilização do petróleo em um solvente orgânico (Duyck, Miekeley et al. 2002, Pohl, Vorapalawut et al. 2010). Entretanto, a introdução de amostras com elevado teor de carbono é considerada uma tarefa difícil, pois pode ocorrer depósitos de carbono na interface do equipamento, interferências durante a análise, extinção do plasma, entre outros (Leclercq, Nonell et al. 2015). Por outro lado, solventes orgânicos como o tolueno podem ser utilizados em métodos de extração em amostras de petróleo para diluir a amostra e conseqüentemente, diminuir a viscosidade da mesma, facilitando a interação da solução extratora com o petróleo durante o processo de extração. (Souza, Saraceno et al. 2006, Lisboa, Clasen et al. 2013, Wuyke, Oropeza et al. 2017).

Foi avaliada a adição de tolueno nas amostras previamente a adição da solução extratora. O experimento foi feito utilizando 2 g de amostra, aquecimento a 80 °C durante 10 min, logo depois, foi adicionado 500 µL de tolueno na amostra seguido pela adição da solução extratora (500:500 µL de HNO₃:HCl 2,0 mol L⁻¹), a seguir os frascos foram mantidos em aquecimento por 2 min, seguido por 60 s de agitação manual e 10 min de centrifugação. A fase aquosa contendo os analitos foi recolhida e transferida para outro frasco, o qual foi avolumado a 10 mL com HNO₃ 5% previamente a etapa de determinação. Na Figura 8, estão apresentados os resultados obtidos para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr.

Figura 8 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr empregando a adição de 500 μ L de tolueno na amostra. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3



Fonte: Autor (2022).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 8, a concordância para Ba foi inferior a 74% e semelhante aos resultados obtidos nas avaliações anteriores. Como já relatado, este elemento pode estar presente na forma de um composto que apresenta baixa solubilidade em água e ácidos diluídos. Por outro lado, a adição de tolueno proporcionou extrair eficientemente o Li da amostra, com concordância de 99% em comparação com o valor de referência. Essa melhora significativa pode estar relacionada com a diminuição da viscosidade da amostra, que conseqüentemente, melhorou a interação entre a mistura durante a etapa de agitação manual. Dessa forma, a adição do tolueno foi considerada adequada para os experimentos subsequentes.

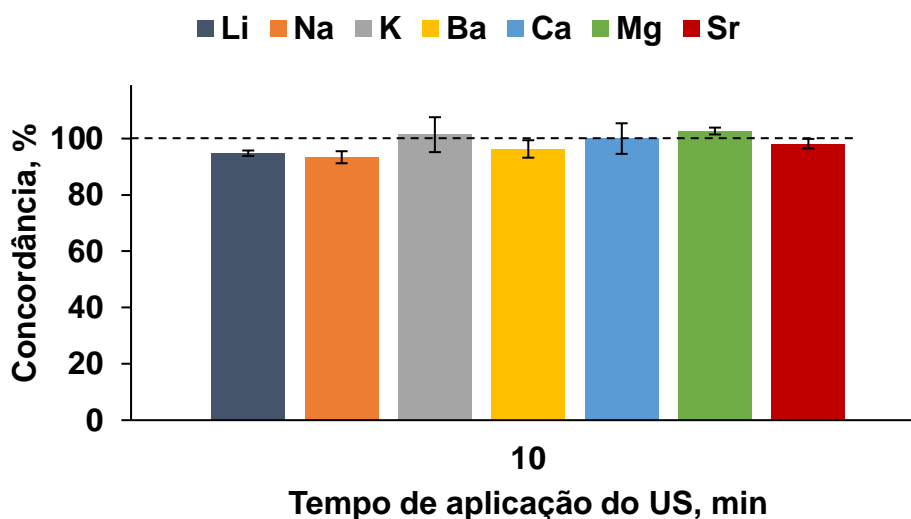
Até o momento foi possível extrair eficientemente Li, Na, K, Ca, Mg, e Sr com as condições experimentais avaliada. Entretanto, a extração de Ba foi incompleta, apresentando concordância máxima de 74%. Devido a isto, com o intuito de desenvolver um método eficiente para a extração de todos os elementos em amostras de petróleo, foi avaliada a influência do US para melhorar a extração de Ba, uma vez que o emprego do US é considerado uma ótima alternativa para melhorar a eficiência de extração de metais em diversas matrizes devido ao fenômeno de cavitação acústica (Souza, Saraceno et al. 2006, Fu, Belwal et al. 2020).

4.4 AVALIAÇÃO DO USO DO ULTRASSOM

Foram feitos experimentos para avaliar o uso do ultrassom visando melhorar a extração de Ba, que teve uma concordância máxima de 74%. Nos últimos anos, a extração assistida por ultrassom (UAE) tem sido relatada como um método eficaz para extração rápida de analitos orgânicos e inorgânicos de matrizes diversas (Kara, Fisher et al. 2015, Diehl, Gatiboni et al. 2018, Fu, Belwal et al. 2020, Da Silva Scharf, Moro et al. 2021). Além disso, alguns estudos demonstram que a extração realizada no ultrassom é considerada mais eficiente em remover os analitos da matriz que os métodos de extração convencionais, pois a energia do ultrassom pode facilitar e acelerar a dissolução dos analitos na solução extratora (Souza, Saraceno et al. 2006, Kara, Fisher et al. 2015, Trindade, Dantas et al. 2015, Diehl, Gatiboni et al. 2018, Fu, Belwal et al. 2020, Da Silva Scharf, Moro et al. 2021).

Dessa forma, foi avaliada uma extração realizando aquecimento da mistura (80 °C) e agitação manual (60 s) dos frascos empregando o procedimento de LLE miniaturizado apresentado até então e, após estas etapas, foi feita uma segunda etapa de extração no banho de ultrassom. Estes experimentos foram feitos em um banho de ultrassom com potência e frequência de 200 W e 35 kHz, respectivamente, com amplitude de 70%. As condições operacionais do banho de ultrassom foram escolhidas de acordo com estudos prévios (Pedrotti, Enders et al. 2018, Lavarda 2020). Para a realização da combinação da LLE com o US, foram utilizadas as seguintes condições experimentais: 2 g de amostra, aquecimento da amostra durante 10 min a 80 °C, adição de 500 µL de tolueno na amostra e 500:500 µL de HNO₃:HCl 2,0 mol L⁻¹, a seguir os frascos foram mantidos em aquecimento por 2 min a 80 °C, foram agitados manualmente por 60 s. Após, os frascos foram levados para o banho de US durante 10 min de aplicação do US com amplitude de 70 % e temperatura do banho de 80 °C, seguido pela etapa de centrifugação dos frascos durante 10 min (3450 rpm). Por fim, a fase aquosa sedimentada foi recolhida, transferida para outros frascos de polipropileno de 15 mL e avolumados a 10 mL com HNO₃ 5%. Na Figura 9 é possível observar os resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr referentes a US-LLE.

Figura 9 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr empregando o US após a etapa de agitação manual (US-LLE). Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3

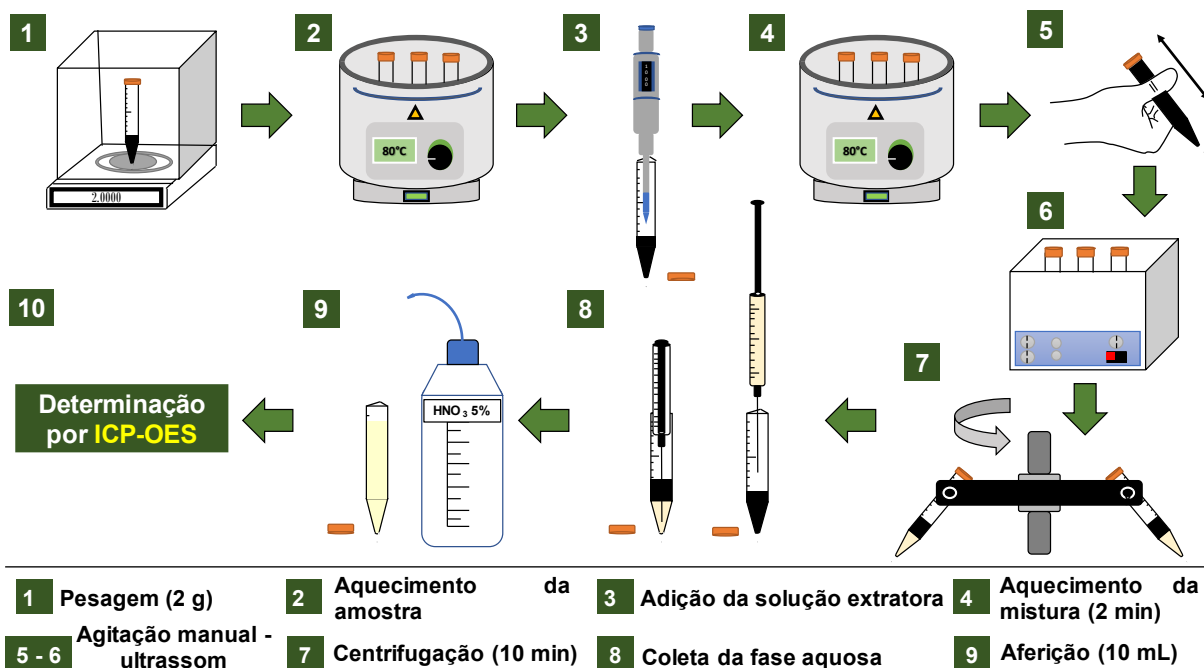


Fonte: Autor (2022).

Os resultados apresentados na Figura 9 mostram que a aplicação da energia do US possui influência positiva na extração de Ba e Li. Como pode ser visto, empregando 10 min de aplicação do US foi possível melhorar a extração do Ba, a qual apresentou concordância de 96% em relação ao valor de referência. Além disso, foi possível obter resultados satisfatórios para os demais elementos. Isto evidencia que a etapa de aquecimento e agitação manual previamente a etapa de extração no US possui influência na extração dos analitos. Evidencia também, o potencial do US para melhorar a eficiência de extração, o qual provavelmente está associado a formação e implosão de bolhas de cavitação. Quando as bolhas de cavitação implodem, liberam uma grande quantidade de energia (temperatura e pressão de aproximadamente 5000 K e 1000 atm, respectivamente) através de microjatos e ondas de choque, acelerando reações químicas e aumentando a eficiência de extração dos analitos (Fu, Belwal et al. 2020). Dessa forma, a cavitação acústica é considerada promissora para melhorar a eficiência de extrações e reações químicas (Suslick 1989, Fu, Belwal et al. 2020). Nesse sentido, a combinação do US com a LLE se mostrou eficiente para melhorar a extração de Ba e ainda, garantir a extração quantitativa dos demais elementos. Assim, o método foi denominado de extração líquido-líquido miniaturizada combinada com ultrassom (US-LLE).

Devido a combinação da LLE com o US ter sido promissora, com o intuito de diminuir o tempo de preparo, o consumo de reagentes e garantir uma extração eficiente de todos os elementos, as seguintes condições experimentais foram avaliadas: i) temperatura de aquecimento da amostra (temperatura ambiente, 50, 60, 70 e 80°C), ii) tempo de aquecimento da amostra (2, 5 e 10 min), iii) volume e tipo de solução extratora (100:100, 250:250 e 500:500 μL de HNO_3 : HCl 1,0 e 2,0 mol L^{-1} + 500 μL de tolueno) iv) tempo de agitação manual (0, 20, 40 e 60 s), v) massa de amostra (2, 3 e 5 g), vi) tempo de aplicação do US (2, 5 e 10 min), vii) tempo de centrifugação (1, 5 e 10 min), viii) tempo de sedimentação (15 min) e ix) adição de desmulsificante químico (Dissolvan 961) 50 mg L^{-1} em 500 μL de tolueno). Cabe destacar que as condições do banho de US foram mantidas iguais durante todas as avaliações (potência, frequência e amplitude de 200 W, 35 kHz e 70%, respectivamente). Na Figura 10 estão apresentadas todas as etapas do procedimento de US-LLE.

Figura 10 – Procedimento experimental para o método de LLE combinado com US.



4.5 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DO MÉTODO DE US-LLE

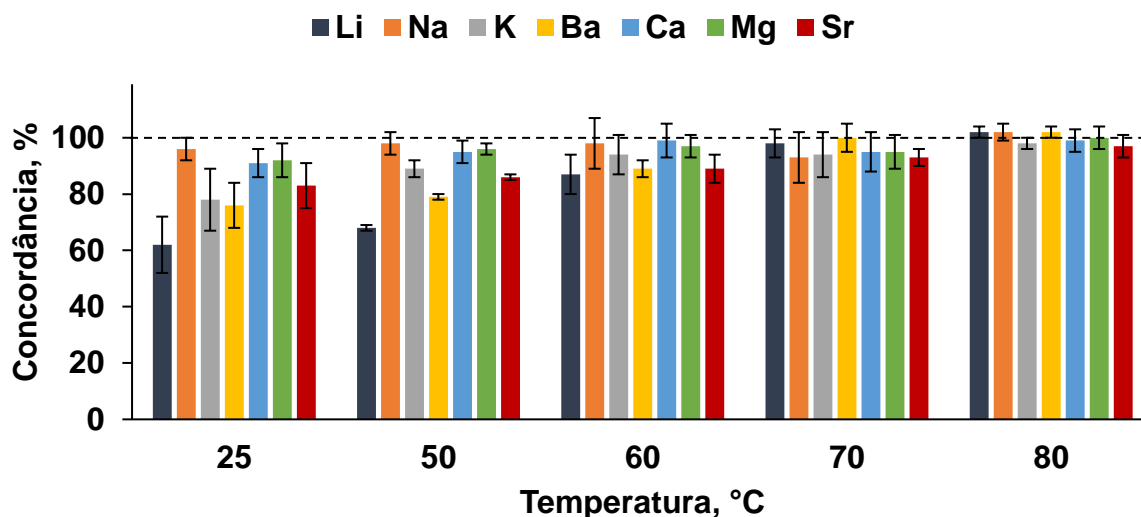
A seguir serão apresentados os resultados referentes a otimização do método proposto US-LLE. As otimizações feitas visam diminuir o tempo, geração de resíduos e custos do método de preparo de amostras, bem como tornar o método mais simples. Cabe destacar que as condições operacionais do banho de US não foram alteradas durante o desenvolvimento do método (frequência: 35 kHz; amplitude: 70 %; temperatura: 80 °C e potência: 200 W), exceto o tempo de aplicação do US. Além disso, é importante destacar que foram avaliadas as etapas que antecedem a etapa de extração no banho de ultrassom (temperatura do banho de aquecimento, tempo de aquecimento da amostra, volume e tipo de solução extratora, tempo de agitação manual, massa de amostra e uso de desmulsificante químico) e as etapas posteriores (tempo de sedimentação e tempo de centrifugação).

4.5.1 Avaliação da temperatura do banho de aquecimento

O petróleo apresenta uma certa viscosidade que está diretamente relacionada com a sua densidade e a temperatura em que se encontra (Farah 2013). Nesse sentido, é importante realizar o aquecimento de amostras viscosas antes do processo de extração visando diminuir a viscosidade e, como consequência, aumentar a área de contato entre a amostra e a solução extratora (Sousa, Cassella et al. 2019).

Dessa forma, temperaturas de 50 a 80 °C foram avaliadas utilizando as seguintes condições experimentais, até então, otimizadas: 2 g de petróleo, 10 min de aquecimento da amostra a 80 °C, 500 µL de tolueno, 1000 µL de solução extratora (500:500 µL de HNO₃:HCl 2,0 mol L⁻¹, 2 min de aquecimento da mistura, seguido de 60 s de agitação, 10 min de aplicação do US e 10 min de centrifugação). Adicionalmente, foi avaliado um experimento sem o aquecimento prévio da amostra em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Os resultados obtidos para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação da temperatura do banho de aquecimento utilizada na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3



Fonte: Autor (2022).

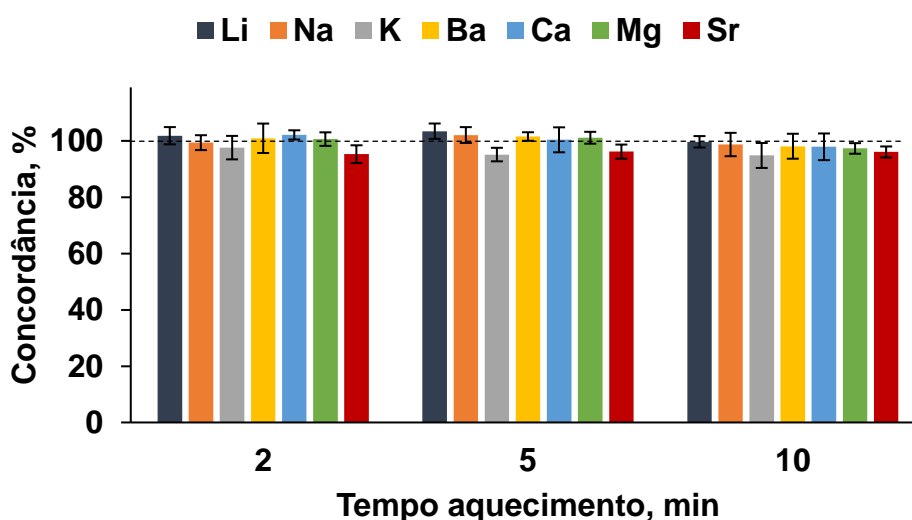
De acordo com os resultados apresentados (Figura 11), pode-se concluir que o emprego de temperatura controlada, previamente a etapa de extração no US, possui efeito na eficiência de extração, visto que as concordâncias obtidas para Li, K, Ba e Sr variaram de 62 a 83% e RSDs de 5 a 11% quando a amostra não foi aquecida (25 °C) previamente a etapa de agitação manual. Por outro lado, os resultados obtidos para Na, Ca e Mg não apresentaram diferença estatística (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) com os valores de referência. Isto evidencia a necessidade de aquecimento da amostra previamente a etapa de extração no banho de US. Empregando 50 °C de aquecimento os resultados foram semelhantes aos obtidos sem a etapa de aquecimento da amostra e apenas Na, Ca e Mg apresentaram concordâncias próximas a 100%, enquanto para Li, K, Ba e Sr foram inferiores a 90%. Aumentando a temperatura para 60 °C foi possível obter concordâncias entre 94 e 99% para Na, K, Ca e Mg, enquanto para Li, Ba e Sr foram menores que 90%. Quando foi aplicado as temperaturas de 70 e 80 °C, os resultados obtidos para todos os elementos não apresentaram diferença estatísticas significativas (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) em comparação com os valores de referência. Entretanto, os RSDs obtidos empregando 70 °C foram elevados (4 a 10%) em comparação a 80 °C (2 a 5%). Dessa forma, para garantir uma faixa de trabalho segura para todas as

amostras e conseqüentemente, promover uma extração eficiente, a temperatura de 80 °C foi mantida como a melhor condição.

4.5.2 Avaliação do tempo de aquecimento da amostra

Como foi mostrado na avaliação anterior, o emprego do aquecimento da amostra previamente a etapa de adição dos reagentes, influencia na eficiência de extração dos analitos no método proposto. Nesse sentido, com o intuito de diminuir o tempo de processamento do método, foram avaliados os tempos de 2, 5 e 10 min de aquecimento da amostra. Como foi evidenciado na avaliação anterior, o aquecimento da amostra possui efeito positivo na extração dos analitos. Posto isso, na presente avaliação não foi feito um experimento sem o aquecimento da amostra. Os experimentos foram feitos utilizando as condições experimentais: 2 g de amostra, 10 min de aquecimento da amostra a 80 °C, 500 µL de tolueno, 1000 µL de solução extratora (500:500 µL de HNO₃:HCl 2,0 mol L⁻¹), 2 min de aquecimento da mistura, seguido por 60 s de agitação manual, 10 min de aplicação do US e 10 min de centrifugação). Na Figura 12 está apresentado os resultados obtidos para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr.

Figura 12 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação do tempo de aquecimento da amostra. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3



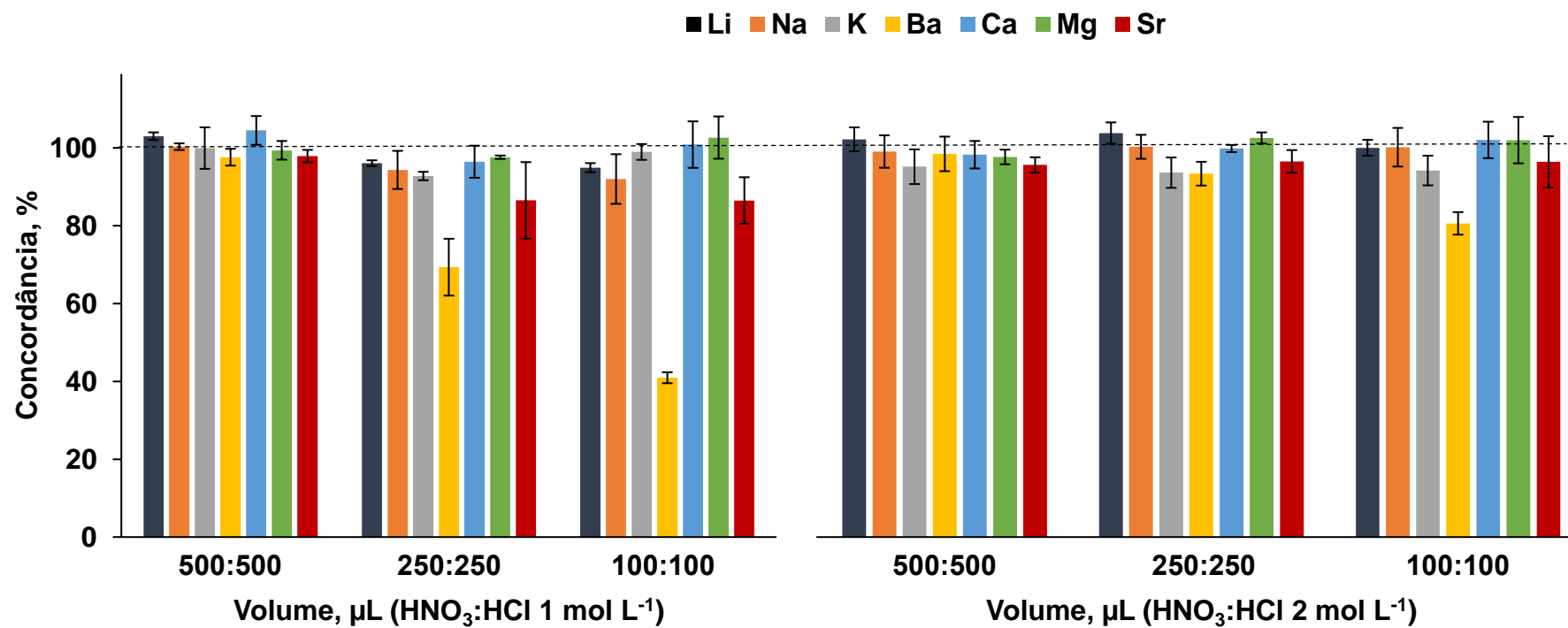
Fonte: Autor (2022).

De uma maneira geral, de acordo com os resultados apresentados na Figura 12, independente do tempo de aquecimento avaliado os resultados não apresentaram diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) em comparação os valores de referência. As concordâncias obtidas para todos os analitos variaram de 95 a 103% e os RSDs foram inferiores a 6%. Além disso, foi possível obter RSDs inferiores a 6%. Dessa maneira, 2 min de aquecimento foi escolhido como o melhor tempo para a extração de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr empregando o método US-LLE.

4.5.3 Avaliação do volume e concentração da solução extratora

A escolha do tipo e concentração da solução de extração, é considerada crucial para o desenvolvimento do método de extração. Essas propriedades podem influenciar diretamente nos valores de branco, na geração de resíduos e na eficiência da extração dos elementos. Dessa maneira, visando reduzir a quantidade de reagentes usados e, conseqüentemente a geração de resíduos, mas garantindo a completa extração dos analitos, no presente estudo, foram avaliados os volumes de 100:100, 250:250 e 500:500 μL da mistura de HNO_3 : HCl nas concentrações de 1,0 e 2,0 mol L^{-1} . Os resultados estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr na avaliação do volume e tipo de solução extratora empregada na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. $n=3$



Fonte: Autor (2022)

De acordo com os resultados obtidos (Figura 13), usando 100:100 μL de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 2 mol L^{-1} as concordâncias variaram de 94 a 101 % para Li, Na, K, Ca, Mg e Sr, enquanto para Ba foi de 80%. Por outro lado, utilizando 250:250 ou 500:500 μL da mesma solução extratora, os resultados obtidos para todos os elementos não apresentaram diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) com os valores de referência. Dessa forma, empregando 250:250 e 500:500 μL de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 2 mol L^{-1} foi possível obter resultados satisfatórios para todos os elementos empregando a US-LLE. Entretanto, com o intuito de reduzir a concentração da solução extratora e conseqüentemente o consumo de reagentes, foram avaliados os mesmos volumes de 100:100, 250:250 e 500:500 μL da solução extratora de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$, porém na concentração de 1 mol L^{-1} .

Quando foi utilizado 100:100 μL de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1 mol L^{-1} , foram obtidos resultados concordantes com os valores de referência para Li, Na, K, Ca e Mg (92 a 103%), entretanto, para Ba e Sr, as concordâncias obtidas foram de 41 e 86%, respectivamente. Provavelmente a interação da solução extratora com a amostra foi menor, evidenciado que Ba e Sr sofrem influência em relação a redução do volume e concentração da solução extratora, afetando a solubilização completa destes elementos. Aumentando o volume para 250:250 μL , também foi possível obter resultados concordantes para Li, Na, K, Ca e Mg (concordâncias de 93 a 99%). Em relação ao Ba houve uma melhora significativa na extração, entretanto a concordância foi menor que 70%, enquanto para o Sr a concordância obtida não teve diferença significativa quando comparada com o volume de 100:100 μL . Por outro lado, utilizando 500:500 μL de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1 mol L^{-1} os resultados obtidos não apresentaram diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) com os valores de referência para todos os analitos (95 a 102%). Além disso, os RSDs obtidos foram inferiores a 6%. Isto mostra que o volume de solução extratora é fundamental para garantir a extração quantitativa de todos os analitos.

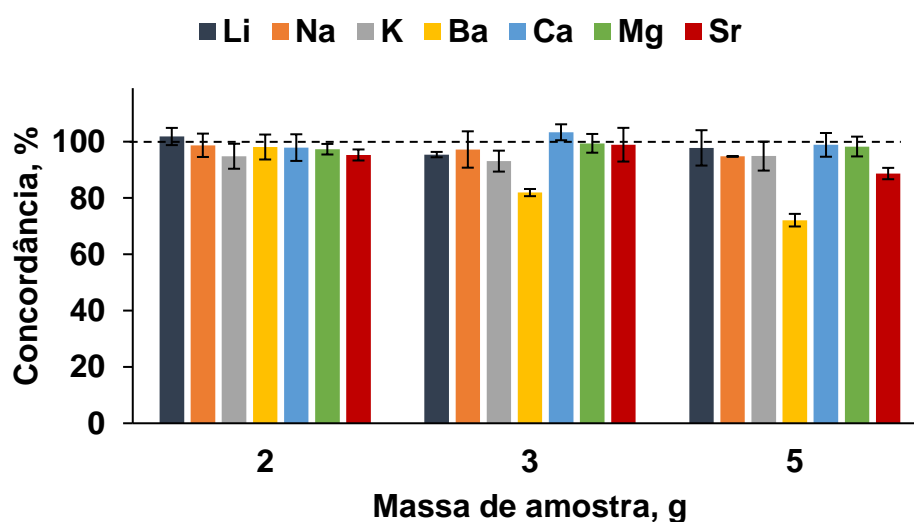
Desta forma, a fim de utilizar uma condição adequada para a extração de todos os elementos garantindo uma boa concordância dos resultados em comparação com os valores de referência, o volume e a concentração de solução extratora de 500:500 μL e 1 mol L^{-1} de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ foram escolhidos como a melhor condição o método de US-LLE. Cabe destacar que apesar do volume de solução extratora ter sido mantido (1000 μL), ainda é considerado uma grande vantagem quando comparado com os métodos de extração clássicos, que podem utilizar volumes superiores a 100 mL

(Morigaki, Chimin et al. 2010). Além disso, o pequeno volume utilizado associado a concentração final de cada ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) proporcionou uma grande economia de reagentes e, como consequência menor geração de resíduos.

4.5.4 Avaliação da massa de amostra

Uma das principais vantagens dos métodos de extração é a possibilidade de utilizar massas de amostra relativamente elevadas (até 5 g), as quais podem permitir um elevado fator de pré-concentração dos analitos na fase aquosa. Além disso, a massa da amostra é um parâmetro importante para obter baixos LQs e, conseqüentemente, permitir a quantificação dos analitos em técnicas analíticas menos sensíveis e de menor custo, tais como a F AAS. Nesse sentido, foram avaliadas as massas de 2, 3 e 5 g de amostra. Estes experimentos foram conduzidos empregando, 10 min de aquecimento da amostra a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }\mu\text{L}$ de tolueno, $1000 \text{ }\mu\text{L}$ de solução extratora ($500:500 \text{ }\mu\text{L}$ de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), 2 min de aquecimento da mistura, agitação manual de 60 s, 10 min de aplicação do US, seguido por 10 min de centrifugação a 3450 rpm. Os resultados estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr da avaliação da massa de amostra empregada na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. $n=3$



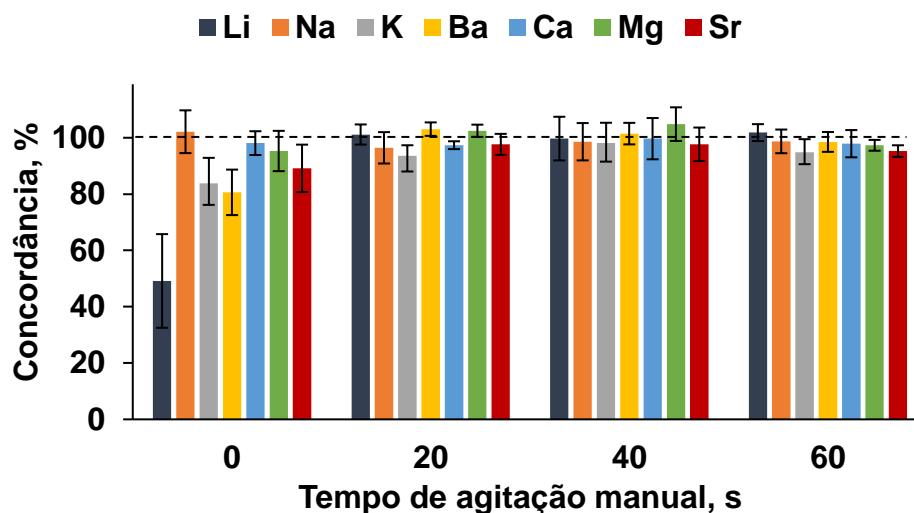
Fonte: Autor (2022).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 14, quando 2 g de amostra foram avaliados, as concordâncias para todos os elementos foram de 95 a 101% e os RSDs inferiores a 6%. Aumentando a massa para 3 g de amostra, a concordância para Ba foi de 81%, enquanto para Li, Na, K, Ca, Mg e Sr foi de 93 a 103%. Além disso, para 5 g de amostra, Ba e Sr apresentaram concordâncias de 72 e 89%, respectivamente, enquanto para os outros elementos variaram de 95 a 99%. Esses valores inferiores a 90% encontrados para Ba e Sr podem estar relacionados com proporção de amostra ser muito grande em relação ao volume de solução extratora, a qual pode dificultar interação da amostra com a fase aquosa. Além disso, no caso do Ba, como já mencionado, este elemento pode estar presente no petróleo na forma de sais que apresentam baixa solubilidade em água e ácido diluído. Dessa maneira, a fim de garantir uma extração eficiente de todos os elementos, 2 g de amostra foi mantido para os próximos experimentos.

4.5.5 Avaliação do tempo de agitação manual

Para ocorrer a transferência completa dos analitos para a solução extratora, é obrigatório um contato eficiente entre a solução extratora e a amostra. Para isso, é preciso de uma etapa de agitação do frasco contendo a mistura (fase aquosa e orgânica), a qual permite aumentar a taxa de transferência dos analitos entre as fases. Dessa forma, foi avaliada a influência da etapa de agitação manual previamente a etapa de extração no banho de US e, os tempos avaliados foram de 20 a 60 s de agitação. Adicionalmente, foi avaliado um experimento sem a etapa de agitação manual. Os experimentos foram feitos empregando 2 g de amostra, 10 min de aquecimento da amostra a 80 °C, 500 µL de tolueno, 1000 µL de solução extratora (500:500 µL de HNO₃:HCl 1,0 mol L⁻¹), 2 min de aquecimento da mistura, agitação manual (0, 20, 40 e 60 s), 10 min de aplicação do US, seguido por 10 min de centrifugação a 3450 rpm e finalmente, a fase aquosa sedimentada foi recolhida e transferida para outro frasco de polipropileno de 15 mL e o volume foi completado a 10 mL com HNO₃ 5%. Os resultados estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr da avaliação do tempo de agitação manual empregada na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3



Fonte: Autor (2022).

Com base nos resultados apresentados na Figura 15, foi considerado que a etapa de agitação manual previamente a extração no banho de US possui influência na extração de alguns elementos. Como pode ser visto, sem a etapa de agitação manual (0 s), as concordâncias obtidas para Li, K, Ba e Sr variaram de 49 a 89% e os RSDs de 5 a 16%. Por outro lado, esta etapa não afetou a extração de Ca, Mg e Na, os quais apresentaram concordâncias superiores a 92% e RSDs inferiores a 6%. Cabe destacar que esses resultados foram semelhantes a aqueles obtidos quando foi avaliada a UAE, sem as etapas prévias de aquecimento da amostra e agitação manual, os quais estão apresentados no item 4.5.1 (RESULTADOS E DISCUSSÃO).

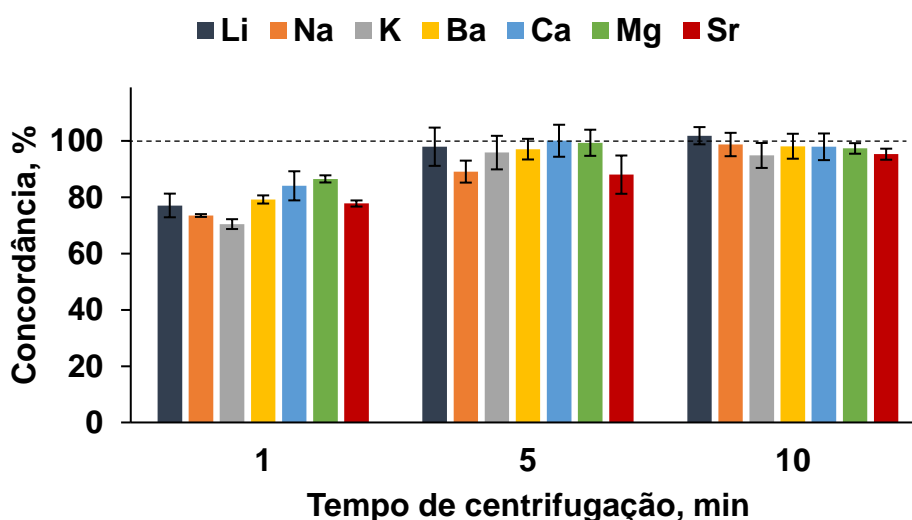
Por outro lado, quando foi feita a agitação manual previamente a extração no US, os resultados obtidos não apresentaram diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) para todos os elementos empregando 20, 40 ou 60 s de agitação manual. Assim, fica evidente que a etapa de agitação manual previamente a extração no banho de US é fundamental, demonstrando novamente que não é adequado realizar a extração diretamente no US, bem como o uso do US é crucial para a completa extração dos analitos da amostra. Isto pode estar relacionado com a eficiente homogeneização que ocorreu durante a etapa de agitação manual. Ainda, cabe destacar que quando não foi feita esta etapa, houve a

sedimentação da fase aquosa durante a extração no banho de US em aproximadamente 2 min de aplicação do US. Dessa forma, com o intuito de diminuir o tempo de preparo e garantir uma extração eficiente de todos os elementos, 20 s de agitação manual foi escolhido como a melhor condição.

4.5.6 Avaliação do tempo de centrifugação

A etapa de centrifugação possui um papel fundamental para garantir a separação completa da fase aquosa que contém os analitos e como consequência, tornar o método de extração eficiente. Nesse estudo, foi avaliada a influência de 1, 5 e 10 min de centrifugação a 3450 rpm. Os experimentos foram feitos utilizando 2 g de amostra, 10 min de aquecimento da amostra a 80 °C, 500 µL de tolueno, 1000 µL de solução extratora (500:500 µL de HNO₃:HCl 1,0 mol L⁻¹), 2 min de aquecimento da mistura, agitação manual de 20 s, 10 min de aplicação do US, 1, 5 ou 10 min de centrifugação a 3450 rpm e finalmente, a fase aquosa sedimentada foi recolhida e transferida para outro frasco de 15 mL, o qual foi avolumado a 10 mL com HNO₃ 5% previamente a etapa de determinação. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Resultados para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr após avaliação do tempo de centrifugação empregado na US-LLE. Determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A linha tracejada representa o valor de 100% com os valores de referência obtidos por MAWD. n=3



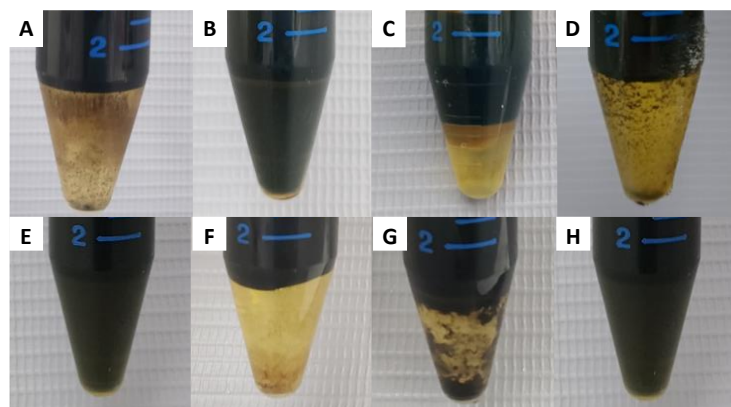
Fonte: Autor (2022).

Como pode ser visto na Figura 16, quando somente 1 min de centrifugação foi feito, as concordâncias obtidas foram inferiores a 86% para todos os elementos. Esses resultados eram esperados, visto que pode ser observado a separação incompleta da fase aquosa após a centrifugação. Aumentando o tempo para 5 min de centrifugação, foi observada uma melhora na separação das fases e, conseqüentemente, nos resultados. Entretanto, as concordâncias obtidas para Sr e Na foram de 88 e 89%, enquanto Li, K, Ba, Ca e Mg apresentaram resultados concordantes com os valores de referência (96 a 100%). Por outro lado, os resultados obtidos utilizando 10 min de centrifugação foram satisfatórios para todos os elementos, os quais variaram de 95 a 99% de concordância com os valores de referência e os RSDs foram inferiores a 5%. Dessa maneira, não foi possível reduzir o tempo de preparo a partir desta avaliação, então o tempo de 10 min foi mantido para os experimentos subsequentes.

4.6 AVALIAÇÃO DA CONDIÇÃO OTIMIZADA DO MÉTODO US-LLE

Após a otimização de todas as condições experimentais do método proposto US-LLE, foi feita a extração em amostras (denominadas de A a H) distintas visando avaliar a aplicabilidade do método em petróleos com características diferentes (teor de água, sais e sedimentos). Foram empregadas as seguintes condições experimentais otimizadas: massa de amostra: 2 g, temperatura de aquecimento da amostra/mistura: 80 °C, tempo de aquecimento da amostra: 2 min, solução extratora: 500 µL de tolueno e 500:500 µL de HNO₃:HCl 1,0 mol L⁻¹, tempo de aquecimento da mistura: 2 min, tempo de agitação manual: 20 s, tempo de aplicação do US: 10 min, tempo de centrifugação: 10 min. Na Figura 17 está mostrado o aspecto visual após a etapa de centrifugação em todas as amostras avaliadas.

Figura 17 – Aspecto da separação das fases obtidas por US-LLE empregando a condição otimizada.



Fonte: Autor (2022).

Como pode ser visto da Figura 17, somente as amostras A, D e F separaram completamente a fase aquosa, as quais foram coletadas e posteriormente foi feita a determinação dos analitos por ICP-OES. Os resultados obtidos para todos os elementos para as amostras A e F não apresentaram diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) em relação aos valores de referência. Porém, a amostra D apesar de ter separado a fase aquosa, apresentou diferença estatística significativa para todos os elementos (concordâncias entre 54 e 90%). Em relação as amostras B, C, E, G e H, ocorreu a incorporação completa (B, E e H) ou parcial (C e G) da fase aquosa adicionada na fase oleosa (amostra). Isto pode estar relacionado com as propriedades físico-químicas distintas de cada amostra, as quais podem influenciar diretamente na formação e estabilização de emulsões. Dentre as propriedades, cabe destacar o teor de emulsificantes naturais (resinas e asfaltenos), sólidos finos, teor de sais, água e sedimentos, tamanho de gota e pH da fase aquosa (Poindexter, Chuai et al. 2003). Dentre essas propriedades, cabe destacar que as amostras que separaram a fase aquosa (A, D e F) são as que possuem maior teor de água, sedimentos e sais em comparação as demais. Dessa forma, pode-se concluir que estas características têm influência na separação das fases. Além disso, possivelmente o emprego da agitação manual e/ou US foi responsável pela formação das emulsões estáveis nas amostras B, C, E, G e H a partir da geração de um meio turbulento.

Visto que não foi possível obter um método adequado para a extração de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr nas amostras B, C, D, E, G, e H utilizadas neste estudo devido a incorporação da fase aquosa no petróleo, foi avaliada a adição de um

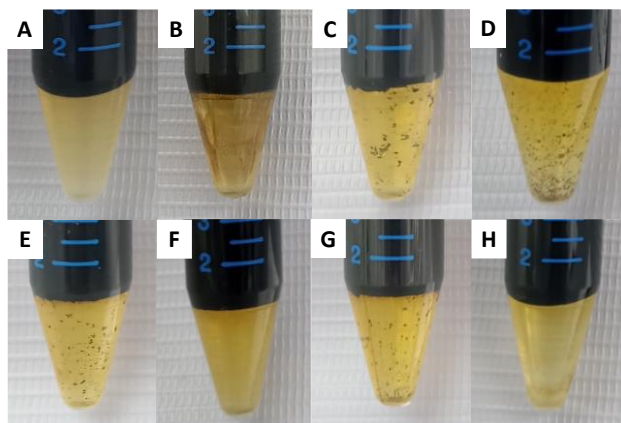
desemulsificante comercial, o qual foi diluído em tolueno e adicionado na amostra. Além disso, foi feita uma etapa de sedimentação sob aquecimento em banho-maria.

4.7 USO DE DESEMULSIFICANTE E ETAPA DE SEDIMENTAÇÃO SOB AQUECIMENTO

A utilização de desemulsificantes para promover a separação das fases que formam uma emulsão é feita há muitos anos (Jones, Neustadter et al. 1978, Kim and Wasan 1996). Os desemulsificantes são capazes de desestabilizar o filme interfacial presente na gotícula de água emulsionada através da substituição dos agregados de asfaltenos pelas moléculas dos desemulsificantes. Após a substituição, ocorre a floculação e coalescência das gotas de água (Jones, Neustadter et al. 1978, Pelet, Behar et al. 1986, Peña, Hirasaki et al. 2005). Outra forma comumente empregada para separar a fase aquosa é realizar o aquecimento da emulsão para ocorrer a sedimentação das gotículas de água, porém a eficiência de separação pode ser pequena dependendo da estabilidade da emulsão. Este processo é baseado na redução da viscosidade do meio e conseqüentemente, aumenta a taxa de sedimentação das gotículas de água. Além disso, reduzindo a viscosidade do meio, é possível desestabilizar o filme interfacial que circunda as gotas de água, facilitando a aproximação e fusão das gotas (Kokal 2005, Saad, Kamil et al. 2019). Dessa maneira, o efeito da adição de desemulsificante e uma etapa de aquecimento durante 15 min a 80 °C foram avaliadas com o intuito de separar a fase aquosa que permaneceu incorporada empregando o método proposto com as condições otimizadas até então. O tipo de desemulsificante e a sua concentração, bem como a etapa de sedimentação, foram escolhidos de acordo com trabalhos prévios (Oliveira 2011, Lavarda 2020).

Sendo assim, os experimentos foram feitos em cada amostra utilizando 2 g de amostra, a qual foi aquecida a 80 °C durante 2 min, a seguir foi adicionado 50 mg L⁻¹ de desemulsificante (Dissolvan 961) diluído em 500 µL de tolueno e a solução extratora (500:500 µL de HNO₃:HCl 1,0 mol L⁻¹). Após, a mistura foi aquecida por 2 min e foi feita a agitação manual por 20 s, seguido por 10 min de aplicação do US, logo depois os frascos foram levados ao banho de aquecimento por 15 min a 80 °C para ocorrer a sedimentação da fase aquosa e finalmente foi feita uma etapa de centrifugação por 10 min a 3450 rpm. A Figura 18 apresenta o aspecto da separação das fases após a etapa de centrifugação em todas as amostras.

Figura 18 – Aspecto visual da separação das fases obtidas por US-LLE usando desmulsificante e etapa de sedimentação.



Fonte: Autor (2022).

De acordo com a Figura 18, é possível observar que houve a separação completa da fase aquosa em todas as amostras. Então, pode-se concluir que a adição do desmulsificante e a etapa de sedimentação possuem um efeito positivo e são fundamentais para desestabilizar a emulsão formada durante a etapa de extração nas amostras B, C, E, G e H. Além disso, os resultados obtidos para todos os analitos foram concordantes com os valores de referência. Dessa forma, o emprego do desmulsificante e da etapa de sedimentação foram mantidas para garantir a separação da fase aquosa contendo os analitos. Além disso, também foi feita a determinação do teor de carbono dissolvido nos extratos e digeridos por ICP-OES, uma vez que concentrações elevadas de carbono podem causar interferências durante a etapa de determinação (Leclercq, Nonell et al. 2015). Os resultados obtidos para carbono estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados obtidos para C por ICP-OES após US-LLE e MAWD-SRC. (média \pm desvio padrão, $n=3$).

| Amostra | Concentração de carbono, mg L ⁻¹ | |
|---------|---|--------------|
| | MAWD-SRC | US-LLE |
| A | 1198 \pm 91 | 278 \pm 15 |
| B | 1641 \pm 121 | 381 \pm 28 |
| C | 1332 \pm 76 | 254 \pm 21 |
| D | 1298 \pm 88 | 271 \pm 19 |
| E | 1411 \pm 96 | 264 \pm 15 |
| F | 1391 \pm 85 | 301 \pm 20 |
| G | 1287 \pm 79 | 291 \pm 18 |
| H | 1501 \pm 101 | 311 \pm 17 |

Fonte: Autor (2022)

De acordo com a Tabela 8, pode ser visto que a concentração de carbono dissolvido não apresentou grandes variações em função do petróleo utilizado nos dois métodos de preparo empregados. Os valores obtidos empregando o método proposto foi até seis vezes inferior ao método de referência. Isto pode ser alcançado devido ao uso de uma solução extratora consideravelmente diluída, a qual permitiu a solubilização efetiva dos analitos e ao mesmo tempo não gerou um processo de oxidação avançado na amostra e no tolueno utilizado, o qual ficou contido na amostra devido a sua afinidade pelo petróleo.

Em um trabalho prévio, foi feito um estudo de interferência de carbono na determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo por ICP-OES após RP-DLLME. Para isso, soluções na faixa de 10 a 3000 mg L⁻¹ de carbono foram adicionadas nos extratos contendo 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ de cada analito e não foram observadas interferências independentes da concentração de carbono avaliada (Nascimento 2020). Dessa forma, levando em consideração a necessidade de diluição dos extratos e dos digeridos previamente a etapa de determinação e das concentrações de carbono obtidas, os métodos US-LLE e MAWD-SRC foram considerados adequados para a determinação de Li, Na, K, Ba, Ca Mg e Sr por ICP-OES livre de interferências causadas por carbono. Além disso, foram obtidos menores LODs e LOQs para Li, Na, Ba, Ca, Mg e Sr empregando a US-LLE em comparação ao método de referência (MAWD-SRC).

4.8 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E PRECISÃO

A exatidão e precisão do método proposto foi avaliada a partir da comparação dos resultados obtidos com aqueles obtidos pelo método de referência. Na Tabela 9 está apresentado as concordâncias obtidas para todos os elementos em todas as amostras em comparação com os valores obtidos por MAWD.

Tabela 9 – Concordâncias obtidas para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr empregando US-LLE em comparação com os valores obtidos pelo método de referência. (valores em %, média \pm RSD, n= 3).

| Elemento, % | Amostra | | | | | | | |
|-------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | A | B | C | D | E | F | G | H |
| Li | 96 \pm 2 | 94 \pm 3 | 93 \pm 5 | 95 \pm 4 | < LQ | 95 \pm 3 | 103 \pm 2 | 100 \pm 3 |
| Na | 95 \pm 6 | 97 \pm 4 | 99 \pm 2 | 97 \pm 3 | 94 \pm 4 | 94 \pm 5 | 95 \pm 4 | 103 \pm 3 |
| K | 94 \pm 5 | 100 \pm 2 | 100 \pm 3 | 96 \pm 3 | < LQ | 97 \pm 2 | 103 \pm 2 | < LQ |
| Ba | 95 \pm 6 | 96 \pm 1 | 95 \pm 4 | 98 \pm 4 | < LQ | 102 \pm 4 | 96 \pm 5 | 97 \pm 4 |
| Ca | 99 \pm 5 | 103 \pm 2 | 101 \pm 2 | 93 \pm 6 | 99 \pm 2 | 101 \pm 3 | 96 \pm 3 | 98 \pm 4 |
| Mg | 99 \pm 3 | 97 \pm 2 | 100 \pm 3 | 95 \pm 3 | 94 \pm 2 | 105 \pm 2 | 98 \pm 4 | 100 \pm 3 |
| Sr | 94 \pm 5 | 94 \pm 3 | 96 \pm 5 | 93 \pm 2 | 93 \pm 6 | 95 \pm 3 | 94 \pm 2 | 98 \pm 5 |

Fonte: Autor (2022)

Como pode ser visto na Tabela 9, os resultados obtidos para todos os elementos não apresentaram diferença estatística significativa em comparação com os valores de referência, os quais apresentaram concordâncias de 93 a 103 % e RSDs inferiores a 7%.

Além disso, a exatidão e precisão também foi avaliada por ensaios de recuperação. Os ensaios foram feitos na amostra “A” e consistiram na adição de concentrações próximas dos valores obtidos pelo método de referência para cada analito. Para isso, foram feitos 3 experimentos de adição de analito na amostra a partir da incorporação de soluções (padrões multielementares e monoelementares ou salina) contendo os analitos empregando agitação mecânica. Foi feita a adição de 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Li, Ba e Sr, 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ de K, 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Mg, 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Ca e 10000 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Na. O procedimento experimental está descrito no item 3.6 (MATERIAIS E MÉTODOS). Após os experimentos de adição de analito foi feita a US-LLE empregando a condição otimizada e posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg

e Sr para avaliar o percentual de recuperação. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Recuperações obtidas para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr. (valores em %, média \pm RSD, n= 3).

| Elemento | Recuperação (%) |
|----------|-----------------|
| Li | 99 \pm 2 |
| Na | 94 \pm 4 |
| K | 101 \pm 5 |
| Ba | 99 \pm 2 |
| Ca | 93 \pm 5 |
| Mg | 94 \pm 2 |
| Sr | 96 \pm 5 |

Fonte: Autor (2022).

Como pode ser visto na Tabela 10, os resultados obtidos apresentaram recuperações de 93 a 101 % e RSDs inferiores a 6 % para todos os elementos. Desse modo, novamente o método proposto foi considerado exato e preciso para a extração e posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo por ICP-OES.

4.9 LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO

Os LOQs obtidos por ICP-OES e expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ foram calculados a partir do desvio padrão de 10 medições do branco, considerando a massa de amostra (0,5 g para MAWD e 2,0 g para US-LLE) e o volume final de aferição (25 mL para MAWD e 10 mL para US-LLE) utilizado para cada método de preparo de amostra. Os LOQs obtidos por F AAS, também expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ foram calculados considerando o primeiro ponto da curva de calibração de cada analito, a massa de amostra e o volume final de aferição dos métodos de preparo de amostra. É importante enfatizar que não foram obtidos os LOQs para Li, Ba e Sr por F AAS, visto que não foi feita a determinação desses elementos nas amostras por F AAS. Além disso, os LOQs geralmente obtidos para esses elementos por esta técnica empregando uma chama ar/acetileno são elevados quando comparados aos LOQs obtidos por ICP-OES. Os LOQs característicos das técnicas de determinação estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Limites de quantificação obtidos por ICP-OES e F AAS após US-LLE e método de referência (MAWD).

| Elemento | Limites de quantificação ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | | |
|----------|---|--------|----------|--------|
| | ICP-OES | | F AAS | |
| | MAWD-SRC | US-LLE | MAWD-SRC | US-LLE |
| Li | 0,095 | 0,020 | nd | nd |
| Na | 8,4 | 2,5 | 12 | 1,2 |
| K | 0,90 | 3,1 | 15 | 3,5 |
| Ba | 0,14 | 0,012 | nd | nd |
| Ca | 3,6 | 0,85 | 50 | 5,0 |
| Mg | 0,60 | 0,13 | 5,0 | 0,50 |
| Sr | 0,30 | 0,10 | nd | nd |

nd: não determinado

Fonte: Autor (2022).

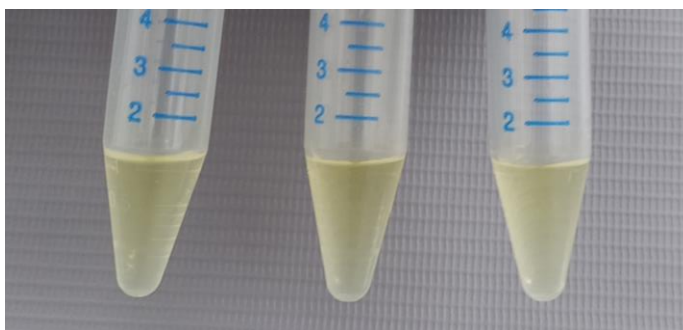
De maneira geral, os resultados apresentados na Tabela 11 mostram que os LOQs obtidos pelo método proposto por ICP-OES e F AAS, exceto para K (ICP-OES), foram menores que aqueles obtidos pelo método de referência. Esses resultados podem ser explicados devido ao método proposto permitir utilizar massa de amostra quatro vezes superior que o método de referência, assim como o volume de aferição dos extratos (10 mL) terem sido inferiores aos dos digeridos (25 mL). Cabe destacar que as concentrações obtidas para K nos brancos da US-LLE foram maiores que os valores para os outros elementos e, como consequência o LOQ obtido por ICP-OES foi maior que da MAWD-SRC. Este aumento na concentração de K ocorreu quando foi introduzido o desmulsificante no método de extração, o qual provavelmente possui K na sua composição química ou como contaminante. Apesar disso, o método proposto proporcionou a obtenção de baixos LOQs para todos os elementos, os quais foram até 10 vezes menor que aqueles obtidos pelo método de referência.

4.10 DETERMINAÇÃO DE Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr EM AMOSTRAS DE PETRÓLEO POR ICP-OES APÓS MÉTODO DE US-LLE MINIATURIZADO.

Após a otimização do método de preparo de amostra, as condições experimentais otimizadas foram aplicadas para as oito amostras de petróleo utilizadas neste trabalho, as quais foram nomeadas de “A” a “H”. Desse modo, foi feita a determinação dos analitos nas amostras para comparação com os valores de referência. Ainda, é importante enfatizar que a fase aquosa contendo os analitos

apresentou um aspecto limpo, sem a presença de petróleo. Na Figura 19 está mostrado o aspecto visual da fase aquosa recolhida após aplicação do método de extração proposto feito em triplicata.

Figura 19 – Aspecto visual do extrato após a otimização do método de US-LLE proposto.



Fonte: Autor (2022)

Depois de otimizar o método de US-LLE, foram feitos os experimentos em todas as amostras com a condição otimizada de forma a verificar a aplicabilidade, a exatidão e precisão do método proposto. Assim, foi feita a determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr nas amostras para comparação com os valores de referência. Os resultados estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados obtidos para Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr por ICP-OES após a aplicação da US-LLE em amostras de petróleo. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média \pm desvio padrão, $n=3$).

| Elemento, $\mu\text{g g}^{-1}$ | | Amostras | | | | | | | |
|-----------------------------------|----------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | A | B | C | D | E | F | G | H |
| Li | MAWD-SRC | $3,27 \pm 0,01$ | $0,190 \pm 0,010$ | $0,100 \pm 0,001$ | $1,57 \pm 0,01$ | $< 0,095$ | $0,432 \pm 0,041$ | $0,277 \pm 0,009$ | $0,247 \pm 0,020$ |
| | US-LLE | $3,15 \pm 0,01$ | $0,177 \pm 0,031$ | $0,095 \pm 0,002$ | $1,49 \pm 0,05$ | $< 0,020$ | $0,410 \pm 0,010$ | $0,288 \pm 0,010$ | $0,248 \pm 0,011$ |
| Na | MAWD-SRC | 9008 ± 266 | 2835 ± 58 | 823 ± 38 | 7467 ± 90 | $15,2 \pm 1,1$ | 2559 ± 189 | 897 ± 32 | 152 ± 5 |
| | US-LLE | 8583 ± 501 | 2744 ± 23 | 821 ± 20 | 7375 ± 282 | $14,3 \pm 0,9$ | 2407 ± 89 | 850 ± 22 | 158 ± 2 |
| K | MAWD-SRC | $54,1 \pm 3,7$ | $92,0 \pm 2,6$ | $14,7 \pm 0,7$ | $54,0 \pm 1,2$ | $< 0,90$ | $43,0 \pm 1,0$ | $8,17 \pm 0,55$ | $1,35 \pm 0,10$ |
| | US-LLE | $50,9 \pm 2,1$ | $92,2 \pm 2,5$ | $14,8 \pm 0,4$ | $52,2 \pm 0,4$ | $< 3,1$ | $41,8 \pm 2,9$ | $8,45 \pm 0,11$ | $< 3,1$ |
| Ba | MAWD-SRC | $2,71 \pm 0,08$ | $0,155 \pm 0,010$ | $0,400 \pm 0,001$ | $0,401 \pm 0,005$ | $< 0,14$ | $0,701 \pm 0,040$ | $18,1 \pm 1,5$ | $0,291 \pm 0,030$ |
| | US-LLE | $2,59 \pm 0,15$ | $0,149 \pm 0,003$ | $0,380 \pm 0,001$ | $0,394 \pm 0,020$ | $< 0,012$ | $0,720 \pm 0,021$ | $17,5 \pm 0,5$ | $0,284 \pm 0,014$ |
| Ca | MAWD-SRC | 1121 ± 23 | 220 ± 2 | 671 ± 3 | 1884 ± 48 | $21,2 \pm 0,5$ | 879 ± 43 | 490 ± 38 | 311 ± 29 |
| | US-LLE | 1112 ± 68 | 227 ± 2 | 683 ± 10 | 1806 ± 19 | $21,1 \pm 0,8$ | 894 ± 14 | 469 ± 10 | 305 ± 10 |
| Mg | MAWD-SRC | 110 ± 1 | $67,0 \pm 1,2$ | 131 ± 1 | 209 ± 3 | $1,98 \pm 0,05$ | 188 ± 14 | $41,6 \pm 3,7$ | $48,3 \pm 5,1$ |
| | US-LLE | 109 ± 4 | $64,4 \pm 1,5$ | 131 ± 5 | 198 ± 4 | $1,86 \pm 0,10$ | 198 ± 7 | $40,9 \pm 0,8$ | $48,3 \pm 1,2$ |
| Sr | MAWD-SRC | $13,7 \pm 0,1$ | $18,7 \pm 0,3$ | $5,00 \pm 0,03$ | $11,9 \pm 0,1$ | $0,412 \pm 0,045$ | $17,6 \pm 2,0$ | $5,67 \pm 0,45$ | $3,52 \pm 0,30$ |
| | US-LLE | $12,9 \pm 0,7$ | $17,0 \pm 0,2$ | $4,81 \pm 0,08$ | $11,1 \pm 0,2$ | $0,382 \pm 0,020$ | $16,8 \pm 0,4$ | $5,31 \pm 0,05$ | $3,45 \pm 0,08$ |

Fonte: Autor (2022)

De acordo com os resultados obtidos apresentados na Tabela 12, não foi observada diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) para todos os analitos em todas as amostras após comparação dos valores obtidos entre a US-LLE e MAWD-SRC (método de referência). Além disso, os RSDs obtidos pelo método proposto foram inferiores a 6% para todos os elementos em todas as amostras. Apesar de usar uma massa de amostra relativamente alta (2 g), os valores obtidos para Li, Ba e K na amostra E ficaram abaixo dos LOQs, enquanto os resultados para Na, Ca, Mg e Sr foram superiores aos LOQs. Porém, deve ser levado em consideração que esta amostra foi dessalgada, o que justifica os resultados obtidos. Apesar disso, foi possível quantificar Na, Ca, Mg e Sr, evidenciando que o processo de dessalgação empregado nas refinarias nem sempre remove completamente os sais contidos no petróleo, os quais ainda podem causar problemas nas refinarias. Adicionalmente, na amostra H o resultado obtido para K empregando o método proposto foi inferior ao LOQ, lembrando que K foi o único elemento que apresentou o LOQ maior que do método de referência devido ao uso do desmulsificante que elevou os valores dos brancos para K.

4.11 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE MAWD E US-LLE

No presente trabalho, foi desenvolvido o método de preparo de amostra de US-LLE miniaturizado para a posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo por ICP-OES. Após todas as otimizações do método proposto e a sua aplicação em 8 amostras, as condições experimentais foram comparadas com as condições experimentais do método de referência (MAWD-SRC). Cabe destacar que o objetivo inicial foi desenvolver um método de extração abrangente para todos os elementos sem o uso do banho de US. Entretanto, mesmo realizando diversas avaliações durante o decorrer do desenvolvimento do método, os resultados referentes a extração de Ba foram insatisfatórios empregando a agitação manual ou por vórtex. Então, foi adicionada uma etapa de extração no US visando melhorar a eficiência de extração do Ba, a qual permitiu obter resultados satisfatórios para todos os elementos, incluindo o Ba. Na Tabela 13 está apresentada uma comparação geral entre alguns parâmetros experimentais empregados nos métodos de preparo de amostra US-LLE e MAWD-SRC.

Tabela 13 – Comparação entre o método de preparo de amostra investigado e o método de referência para a determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em petróleo.

| Parâmetro | Métodos de preparo de amostra | |
|-------------------------------|--|--|
| | MAWD-SRC | US-LLE |
| Massa de amostra, g | 0,5 | 2,0 |
| Volume final de aferição, mL | 25 | 10 |
| Solução utilizada | 6 mL HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ | 500 µL de tolueno, 500:500 µL de HNO ₃ :HCl 1,0 mol L ⁻¹ |
| Temperatura, °C | 250 | 80 |
| Tempo de preparo por amostra* | 5 h | 40 min** |
| Frequência analítica, 5h | 1 amostra | 7 amostras |

*Considerando todas as etapas do procedimento de preparo da amostra.

** Sem considerar a etapa de centrifugação, a qual permite 4 amostras em duplicata a cada 10 min.

Fonte: Autor (2022).

Após a otimização das condições experimentais da US-LLE, foi possível utilizar uma massa de amostra quatro vezes superior ao método de referência (MAWD-SRC). Como consequência, foi possível obter LODs e LOQs inferiores para todos os elementos, exceto para K. Cabe destacar que o método de referência empregado necessita de um forno de micro-ondas de alto custo e que demanda grande experiência do analista. Além disso, o método de referência exigiu grandes volumes de HNO₃ concentrado (60 mL por amostras, considerando a etapa de descontaminação dos frascos), resultando em uma elevada geração de resíduos e ainda aumentando os custos. Por outro lado, a US-LLE propiciou uma redução drástica no volume dos ácidos utilizados (0,18 mL de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e 0,20 mL HCl 1,0 mol L⁻¹ por amostra, considerando os brancos), contribuindo para uma menor geração de resíduos.

Em relação a US-LLE, deve ser levado em consideração o alto fator de enriquecimento obtido para os analitos. Ainda, o método desenvolvido não requer o uso de equipamentos de alto custo, sendo considerado barato, simples e rápido, o qual permitiu uma frequência analítica 7 vezes superior ao método de referência. Dessa forma, o método US-LLE mostrou-se eficiente para a extração e posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr r em amostras de petróleo provenientes do pré-sal.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi desenvolvido um método de extração líquido-líquido miniaturizado para a posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo. Para a obtenção dos valores de referência, as amostras foram digeridas por MAWD-SRC e a determinação dos elementos foi feita por ICP-OES. No decorrer do estudo, foi possível extrair quantitativamente Ca, Mg, Na, K e Sr empregando a agitação manual, enquanto Li e Ba não foram extraídos eficientemente. Em relação a agitação por vórtex, a extração de todos os elementos foi menos eficiente e as concordâncias obtidas com o método de referência foram inferiores a agitação manual.

Quando foi avaliada a adição de tolueno na amostra realizando a extração com agitação manual, foram obtidos resultados concordantes com os valores de referência para Li, Na, K, Ca, Mg e Sr. Entretanto, a concordância para Ba foi inferior a 80%. Nesse contexto, foi avaliado o uso do US para melhorar a extração de Ba. O qual permitiu a extração quantitativa do Ba quando foi avaliada uma etapa de extração no banho de US posteriormente a etapa de agitação manual proposta na LLE. Dessa forma, o método foi denominado de extração líquido-líquido miniaturizada combinada com o ultrassom (US-LLE).

Durante a otimização da US-LLE, houve a incorporação da solução extratora em cinco amostras, a qual não foi separada após a etapa de centrifugação. Em virtude disso, foi avaliado o uso de desemulsificante e uma etapa de sedimentação sob aquecimento. O uso do desemulsificante e da etapa de sedimentação foram considerados fundamentais para o método, pois permitiram a separação do extrato em todas as amostras, as quais foram recolhidas e analisadas por ICP-OES. Os resultados obtidos não apresentaram diferença estatística significativa (*test t-Student*, nível de confiança de 95%) para todos os elementos em todas as amostras. Na condição otimizada, a extração foi feita empregando 2 g de petróleo, 2 min de aquecimento da amostra a 80 °C, 500 µL de tolueno com 50 mg L⁻¹ de desemulsificante, 500:500 µL de HNO₃:HCl 1,0 mol L⁻¹, 2 min de aquecimento da mistura, agitação manual de 20 s, 10 min de aplicação do US, 15 min de sedimentação a 80 °C, seguido por 10 min de centrifugação a 3450 rpm.

Vale ressaltar que, muitas vezes durante o desenvolvimento do método, se fez necessário realizar alterações nas condições experimentais para tornar o método mais

robusto e no final fornecer resultados confiáveis para o analista. Além disso, deve ser levado em consideração a complexidade do petróleo, bem como as características de cada amostra, as quais podem tornar difícil desenvolver um método abrangente para amostras com propriedades diferentes.

O método proposto foi adequado para a extração e posterior determinação de Li, Na, K, Ba, Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo por ICP-OES. Cabe destacar que foi possível obter LOQs menores que aqueles obtidos pelo método de referência para Li, Na, Ba, Ca, Mg e Sr. Além disso, é importante destacar que o método apresentou boa exatidão e precisão, as quais foram avaliadas a partir da comparação dos resultados obtidos com o método de referência (MAWD-SRC) e por ensaios de recuperação. O método US-LLE apresentou diversas vantagens em relação aos métodos convencionais de extração e o método de referência, como possibilidade de miniaturização, a qual permitiu utilizar pequenos volumes de reagentes e reduzir a geração de resíduos, massa de amostra relativamente alta (4 vezes maior que na MAWD), baixos LOQs, simplicidade, baixo custo e rapidez em relação ao método de referência. Dessa forma, o método foi considerado adequado para ser empregado em laboratórios de rotina na indústria do petróleo.

REFERÊNCIAS

. "Disponível em: <https://www.presalpetroleo.gov.br/ppsa/o-presal/caracteristicas> Acessado em: 22/01/2022."

Adolfo, F. R., N. Cícero, Paulo, L. Brudi, D. Bohrer, L. Machado de Carvalho, M. C. Coutinho Cravo and L. Nascimento (2021). "Extraction induced by emulsion breaking to assay Cr, Cu and Mn in asphalt samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and its comparison with other sample preparation methods." *Talanta* 234: 122586.

Anthemidis, A. N. and K.-I. G. Ioannou (2009). "Recent developments in homogeneous and dispersive liquid-liquid extraction for inorganic elements determination. A review." *Talanta* 80(2): 413-421.

Arora, P., H. Abdolahi, Y. W. Cheah, M. A. Salam, E. L. Grennfelt, H. Rådberg, D. Creaser and L. Olsson (2021). "The role of catalyst poisons during hydrodeoxygenation of renewable oils." *Catalysis Today* 367: 28-42.

Arruda, M. A. Z. (2007). **Trends in Sample Preparation**, Nova Science Publishers.
ASTM-D5863 (2016). **American Society for Testing and Materials (ASTM 5863 Method) Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry.**

ASTM-D7876 (2018). **Standard Practice for Practice for Sample Decomposition Using Microwave Heating for Atomic Spectroscopic Elemental Determination in Petroleum Products and Lubricants (ASTM D 7876).**

Bakircioglu, D., Y. B. Kurtulus and S. Yurtsever (2013). "Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES." *Food Chemistry* 138(2): 770-775.

Barnes, R. M., D. S. Júnior and F. J. Krug (2014). **Chapter 1 - Introduction to Sample Preparation for Trace Element Determination.** Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis. É. M. d. M. Flores. Amsterdam, Elsevier: 1-58.

Becker, J. S. (2005). "Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24(3): 243-254.

Bock, R. M. I. L. (1979). **A handbook of decomposition methods in analytical chemistry.** New York, Wiley.

Botto, R. I. (2003). **Sample preparation for crude oil, petroleum products and polymers.** Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier. 41: 683-721.

Brasil, N. I., Araújo, M. A. S., Sousa, E. C. M. (2017). **Processamento de Petróleo e Gás.**

Burato, J. S. S., D. A. V. Medina, A. L. Toffoli, E. V. S. Maciel and F. M. Lanças (2020). **"Recent advances and trends in miniaturized sample preparation techniques."** Journal of Separation Science 43(1): 202-225.

Butcher, D. J. (1999). **"Atomic Absorption Spectrometry, Third Edition. By Bernhard Welz and Michael Sperling."** Microchemical Journal 62(3): 414.

Butcher, D. J. (2013). **"Review: Recent Advances in Optical Analytical Atomic Spectrometry."** Applied Spectroscopy Reviews 48(4): 261-328.

Chaves, E. S., T. D. Saint'Pierre, E. J. Dos Santos, L. Tormen, V. L. A. F. Bascuñan and A. J. Curtius (2008). **"Determination of Na and K in biodiesel by flame atomic emission spectrometry and microemulsion sample preparation."** Journal of the Brazilian Chemical Society 19(5): 856-861.

Chukwuneke, C. E., J. O. Madu and B. O. Agboola (2021). **"Determining Ash Content and Trace Metal Concentration in Crude Oil Samples to Teach Students Sample Preparation and Instrumental Analysis."** Journal of Chemical Education 98(2): 633-638.

Colnaghi, W. L. J. A. N. C. B. D. C. G. (2020). **SAMPLE PREPARATION FOR ELEMENTAL ANALYSIS: FROM EVOLUTION TO REVOLUTION: The invention, the technology and the benefits of the Single Reaction Chamber (SRC).**

Da Silva Scharf, J., T. T. Moro, F. Luvizon, F. J. Santos de Oliveira, T. de Andrade Maranhão, V. L. A. Frescura Bascuñan and E. S. Chaves (2021). **"Eco-friendly ultrasound-assisted extraction method for determination of metals in oily sludges using inductively coupled plasma-mass spectrometry."** International Journal of Environmental Analytical Chemistry: 1-15.

Diehl, L. O., T. L. Gatiboni, P. A. Mello, E. I. Muller, F. A. Duarte and E. M. M. Flores (2018). **"Ultrasound-assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks."** Ultrasonics Sonochemistry 40: 24-29.

Do Espírito Santo, C. E. and T. M. De Jesus Ponte Carvalho (2014). **"Determination of serum lithium: Comparison between atomic emission and absorption spectrometry methods."** Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial 50(1): 12-19.

Duyck, C., N. Miekeley, C. L. Porto da Silveira and P. Szatmari (2002). **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*.

Duyck, C., N. Miekeley, C. L. P. Silveira, R. Q. Aucelio, R. C. Campos, P. Grinberg and G. P. Brandão (2007). **"The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry."** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62(9): 939-951.

Enders, M. S. P. (2019). **Métodos analíticos para identificação e quantificação de espécies salinas e sedimentos em petróleo**, Universidade Federal de Santa Maria.

Enders, M. S. P., K. F. Anschau, M. Doneda, G. T. Druzian, A. O. Gomes, R. C. L. Guimaraes, E. M. M. Flores and E. I. Muller (2020). "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 34(2): 1309-1316.

Farah, M. A. (2013). **Petróleo e Seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações, Características de Qualidade**.

Filby, R. H. (1994). "Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens: implications for correlation and other geochemical studies." Geological Society, London, Special Publications 78(1): 203.

Flores, E. M. M., J. S. Barin, M. F. Mesko and G. Knapp (2007). "Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62(9): 1051-1064.

Flores, E. M. M., J. S. Barin, J. N. G. Paniz, J. A. Medeiros and G. Knapp (2004). "Microwave-Assisted Sample Combustion: A Technique for Sample Preparation in Trace Element Determination." Analytical Chemistry 76(13): 3525-3529.

Fu, X., T. Belwal, G. Cravotto and Z. Luo (2020). "Sono-physical and sono-chemical effects of ultrasound: Primary applications in extraction and freezing operations and influence on food components." Ultrasonics Sonochemistry 60: 104726.

Gab-Allah, M. A. and A. B. Shehata (2021). "Determination of iron, nickel, and vanadium in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following microwave-assisted wet digestion." Chemical Papers.

Gab-Allah, M. A. and A. B. Shehata (2021). "Determination of iron, nickel, and vanadium in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following microwave-assisted wet digestion." Chemical Papers 75(8): 4239-4248.

GAUTO, M. A. A., Daniela.de. M.; AMARAL, Messias. C.; AURÍQUIO, Paulo. C. (2016). **Petróleo e Gás: Princípios de Exploração, Produção e Refino**.

Gottikh, R. P., B. I. Pisotsky and D. Z. Zhuravlev (2008). "Geochemical properties of oils in different regions and potential source metals contained in oil." Doklady Earth Sciences 422(1): 1084-1088.

Gouveia, S. T., F. V. Silva, L. c. M. Costa, A. R. A. Nogueira and J. A. Nóbrega (2001). "Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations." Analytica Chimica Acta 445(2): 269-275.

Gray, M. R., P. E. Eaton and T. Le (2008). "Inhibition and promotion of hydrolysis of chloride salts in model crude oil and heavy oil." Petroleum Science and Technology 26(16): 1934-1944.

Harris, D. C. L. C. A. (2020). **Quantitative chemical analysis.**

Henn, A. S., S. M. Chernonozhkin, F. Vanhaecke and E. M. M. Flores (2021). "Development of methods for Mg, Sr and Pb isotopic analysis of crude oil by MC-ICP-MS: addressing the challenges of sample decomposition." Journal of Analytical Atomic Spectrometry 36(7): 1478-1488.

Hitchon, B., E. H. Perkins and W. D. Gunter (2001). "Recovery of trace metals in formation waters using acid gases from natural gas." Applied Geochemistry 16(13): 1481-1497.

Jackson, K. W. and G. Chen (1996). "Atomic absorption, atomic emission, and flame emission spectrometry." Analytical Chemistry 68(12): 231R-256R.

Jones, T. J., E. L. Neustadter and K. P. Whittingham (1978). "Water-In-Crude Oil Emulsion Stability And Emulsion Destabilization By Chemical Demulsifiers." Journal of Canadian Petroleum Technology 17(02).

Kara, D., A. Fisher and S. Hill (2015). "Detergentless ultrasound-assisted extraction of trace elements from edible oils using lipase as an extractant." Talanta 144: 219-225.

Kim, Y. H. and D. T. Wasan (1996). "Effect of Demulsifier Partitioning on the Destabilization of Water-in-Oil Emulsions." Industrial & Engineering Chemistry Research 35(4): 1141-1149.

Knapp, G., B. Maichin and U. Baumgartner (1998). "Interferences in ICP-OES by organic residue after microwave-assisted sample digestion." Atomic Spectroscopy 19(6): 220-222.

Kokal, S. (2005). "Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review." SPE Production & Facilities 20(01): 5-13.

Koons, R. D. (2003). "ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide By Joachim Nölte (AnalytikSupport, Owingen, Germany). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. 2003. xii + 268 pp. \$49.50. ISBN 3-527-30672-2." Journal of the American Chemical Society 125(51): 16154-16154.

Krug, F. J. and F. P. E. Rocha, Sociedade Brasileira de Química, São Paulo (2019). **Métodos de preparo de amostras para análise elementar.**

Krzyzaniak, S. R., G. D. Iop, A. P. Holkem, E. M. M. Flores and P. A. Mello (2019). "Determination of inorganic contaminants in carbon nanotubes by plasma-based techniques: Overcoming the limitations of sample preparation." Talanta 192: 255-262.

Lavarda, T. G. (2020). **Emprego do ultrassom para a desemulsificação de petróleos provenientes do pré-sal.**

Leclercq, A., A. Nonell, J. L. T. Torró, C. Bresson, L. Vio, T. Vercoouter and F. Chartier (2015). "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: 33-56.

Levin, H. (1955). **1. Analyses for Trace Materials in the Petroleum Industry.** 4th World Petroleum Congress: WPC-6427.

Lisboa, M. T., C. D. Clasen, D. C. d. S. Vellar, E. Q. Oreste, T. D. Saint'Pierre, A. S. Ribeiro and M. A. Vieira (2013). "An Easy and Fast Procedure for the Determination of Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, K and Si in Biodiesel by ICP OES Using Emulsification as Sample Preparation Strategy." Journal of the Brazilian Chemical Society.

Lourenço, E. C., E. Eyng, P. R. S. Bittencourt, F. A. Duarte, R. S. Picoloto and E. L. M. Flores (2019). "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: 1-7.

Martin, F. S. and R. J. W. Holt (1959). "Liquid-liquid extraction in inorganic chemistry." Quarterly Reviews, Chemical Society 13(4): 327-352.

Maryutina, T. A., A. V. Soin and O. N. Katasonova (2009). "Counter-current chromatography for oil analysis: Retention features and kinetic effects." Journal of Chromatography A 1216(19): 4232-4236.

Mdluli, N. S., P. N. Nomngongo and N. Mketi (2022). "A critical review on application of extraction methods prior to spectrometric determination of trace-metals in oily matrices." Critical Reviews in Analytical Chemistry 52(1): 1-18.

Mello, P. A., J. S. F. Pereira, M. F. Mesko, J. S. Barin and E. M. M. Flores (2012). "Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review." Analytica Chimica Acta 746: 15-36.

Milner, O. I., J. R. Glass, J. P. Kirchner and A. N. Yurick (1952). "Determination of Trace Metals in Crudes and Other Petroleum Oils." Analytical Chemistry 24(11): 1728-1732.

Morigaki, M. K., R. Q. Chimin, C. M. S. Sad, P. R. Filgueiras, E. V. Castro and J. Dias (2010). "Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo." Química Nova 33(3): 607-612.

Nascimento, M. S. (2020). **Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras para a posterior determinação de metais alcalinos, alcalino terrosos e halogênios em petróleo,** Universidade Federal de Santa Maria.

Neff, J. M. and T. C. Sauer (1995). **Barium in produced water : fate and effects in the marine environment / prepared by: Jerry M. Neff and Theodore C. Sauer, Jr.** Cambridge, Mass, Arthur D. Little, Inc.

Niedzielski, P. and A. Dostatni (2014). "**Caesium and lanthanum suppression of signal fluctuation in flame atomic absorption and atomic emission spectrometry.**" Anal Sci 30(7): 729-734.

Oliveira, L. D. (2011). **Emprego de ultrassom com sistema em fluxo para a desemulsificação de petróleos.** Mestrado em química analítica.

Pedrotti, M. F., M. S. P. Enders, L. S. F. Pereira, M. F. Mesko, E. M. M. Flores and C. A. Bizzi (2018). "**Intensification of ultrasonic-assisted crude oil demulsification based on acoustic field distribution data.**" Ultrasonics Sonochemistry 40: 53-59.

Pelet, R., F. Behar and J. C. Monin (1986). "**Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum.**" Organic Geochemistry 10: 481-498.

Pena-Pereira, F., I. Lavilla and C. Bendicho (2009). "**Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review.**" Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 64(1): 1-15.

Peña, A. A., G. J. Hirasaki and C. A. Miller (2005). "**Chemically induced destabilization of water-in-crude oil emulsions.**" Industrial & Engineering Chemistry Research 44(5): 1139-1149.

Pereira, J. S. F., D. P. Moraes, F. G. Antes, L. O. Diehl, M. F. P. Santos, R. C. L. Guimarães, T. C. O. Fonseca, V. L. Dressler and E. M. M. Flores (2010). "**Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion.**" Microchemical Journal 96(1): 4-11.

Pessoa, H. M., R. A. Hauser-Davis, R. C. Campos, E. V. R. Castro, M. T. W. D. Carneiro and G. P. Brandão (2012). "**Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry.**" Journal of Analytical Atomic Spectrometry 27(9): 1568-1573.

Picoloto, R. S., H. Wiltsche, G. Knapp, P. A. Mello, J. S. Barin and E. M. M. Flores (2013). "**Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion.**" Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 86: 123-130.

Pohl, P., N. Vorapalawut, B. Bouyssiere, H. Carrier and R. Lobinski (2010). "**Direct multi-element analysis of crude oils and gas condensates by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS).**" Journal of Analytical Atomic Spectrometry 25(5): 704-709.

Poindexter, M. K., S. Chuai, R. A. Marble and S. C. Marsh (2003). **Classifying Crude Oil Emulsions Using Chemical Demulsifiers and Statistical Analyses**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition: SPE-84610-MS.

Poirier, L., J. Nelson, D. Leong, L. Berhane, P. Hajdu and F. Lopez-Linares (2016). **"Application of ICP-MS and ICP-OES on the Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Calcium in Petroleum Crude Oils via Direct Dilution."** Energy and Fuels.

Raposo, J. D., L. M. Costa and P. J. S. Barbeira **"Simultaneous determination of Na, K and Ca in biodiesel by flame atomic emission spectrometry."** J. Braz. Chem. Soc.

Rodrigues, G. D., M. C. H. Silva, L. H. M. Silva, F. J. Paggioli, L. A. Minim and J. S. R. Coimbra (2008). **"Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent."** Separation and Purification Technology 62(3): 687-693.

Rovasi Adolfo, F., N. Cícero, P., D. Bohrer, C. Viana, L. Machado de Carvalho, M. C. Coutinho Cravo and L. Nascimento (2020). **"Extraction induced by emulsion breaking for simultaneous determination of Co, Fe and Ni in petroleum asphalt cement by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry."** Fuel 277.

Saad, M. A., M. Kamil, N. H. Abdurahman, R. M. Yunus and O. I. Awad (2019). **"An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions."** Processes 7(7).

Sánchez, R., J. L. Todolí, C.-P. Lienemann and J.-M. Mermet (2013). **"Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review."** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 88: 104-126.

Sarafraz-Yazdi, A. and A. Amiri (2010). **"Liquid-phase microextraction."** TrAC Trends in Analytical Chemistry 29(1): 1-14.

Schramel, P. and J. Ovcár-Pavlu (1979). **"Dependence of the signal from a plasma excitation source on various acid concentrations of the sample solution."** Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie 298(1): 28-31.

Seeger, T. S., E. Q. Machado, E. M. M. Flores, P. A. Mello and F. A. Duarte (2018). **"Direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry - feasibility of Na and K determination in desalted crude oil."** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 141: 28-33.

Shehata, A. B., G. G. Mohamed and M. A. Gab-Allah (2017). **"Development of Crude Oil Reference Material Certified for the Concentrations of Sulfur, Iron, Nickel, Vanadium and Magnesium."** MAPAN 32(2): 101-112.

Skoog, D. A. W. D. M. H. F. J. C. S. R. (2014). **Fundamentals of analytical chemistry**.

Sousa, J. M., R. J. Cassella and F. G. Lepri (2019). "**Evaluation of extraction induced by emulsion breaking for Ni and V extraction from off-shore brazilian crude oils.**" Energy and Fuels 33(11): 10435-10441.

Souza, R. M., A. L. S. S. Meliande, C. L. P. and R. Q. Aucélio (2006). "**Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions.**" Microchemical Journal.

Souza, R. M., A. L. Saraceno, C. Duyck, C. L. P. Silveira and R. Q. Aucélio (2007). "**Determination of Fe, Ni and V in asphaltene by ICP OES after extraction into aqueous solutions using sonication or vortex agitation.**" Microchemical Journal 87(2): 99-103.

Souza, R. M., A. L. Saraceno, C. L. P. Silveira and R. Q. Aucélio (2006). "**Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction.**" Journal of Analytical Atomic Spectrometry 21(11): 1345-1349.

Spanu, D., G. Roncoroni, A. Cinosi, R. Furian, G. Siviero and D. Monticelli (2022). "**Quantitative extraction and determination of trace elements by surfactant-free liquid-liquid microextraction from aviation and motor fuels.**" Fuel 310: 122458.

Speight, J. (2002). **Handbook of petroleum product analysis: Second edition.**
Spietelun, A., Ł. Marcinkowski, M. de la Guardia and J. Namieśnik (2014). "**Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques.**" Talanta 119: 34-45.

Stepan, M., P. Musil, E. Poussel and J. M. Mermet (2001). "**Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.**" Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56(4): 443-453.

Suslick, K. S. (1989). "**The Chemical Effects of Ultrasound.**" Scientific American 260(2): 80-87.

Trevelin, A. M., R. E. S. Marotto, E. V. R. Castro, G. P. Brandão, R. J. Cassella and M. T. W. D. Carneiro (2016). "**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: 338-343.

Trindade, A. S. N., A. F. Dantas, D. C. Lima, S. L. C. Ferreira and L. S. G. Teixeira (2015). "**Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry.**" Food Chemistry 185: 145-150.

Vieira, L. V., T. T. B. Marchezi, E. V. R. de Castro, G. P. Brandão and M. T. W. D. Carneiro (2019). "**Metals determination in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using nanoemulsification as sample preparation.**" Fuel 244: 352-358.

Welz, B. (1999). **Atomic absorption emission spectroscopy.**

Wuyke, H., T. Oropeza and L. Feo (2017). "**Extraction induced by emulsion breaking for the determination of As, Co, Cr, Mn, Mo and Pb in heavy and extra-heavy crude oil samples by ICP-MS.**" Analytical Methods 9(7): 1152-1160.

Yang, W., J. F. Casey and Y. Gao (2017). "**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: 64-79.

Zyrnicki, W., J. Borkowska-Burnecka and A. Leśniewicz (2016). **Extraction Methods in Trace Analysis.** Handbook of Trace Analysis: Fundamentals and Applications. I. Baranowska. Cham, Springer International Publishing: 123-152.