



UFSM

Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE Ca, K, Mg E Na EM PETRÓLEO
UTILIZANDO AMOSTRAGEM DIRETA E ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

Tássia da Silva Seeger

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2015

**DETERMINAÇÃO DE Ca, K, Mg E Na EM PETRÓLEO
UTILIZANDO AMOSTRAGEM DIRETA E ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE E**

por

Tássia da Silva Seeger

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, **Área de
Concentração de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria,
como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2015

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE Ca, K, Mg E Na EM PETRÓLEO UTILIZANDO
AMOSTRAGEM DIRETA E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM
FORNO DE GRAFITE**

elaborada por

Tássia da Silva Seeger

Como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte - Orientador (UFSM/RS)

Prof^a. Dr^a. Márcia Foster Mesko (UFPel/RS)

Prof. Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan (UFSM/RS)

Santa Maria, 27 de julho de 2015.

Declaração

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

Tássia da Silva Seeger

Dedico este trabalho aos meus pais, Claudio e Angela, meus irmãos Taciane e Thiago, meus avós João e Clemar, e meu tio Daniel. Sem vocês não haveria motivos para estar aqui.

AGRADECIMENTOS

A **Universidade Federal de Santa Maria**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química** e ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico**, por tornarem possível a execução desse trabalho.

Ao **Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte**, pela orientação, paciência, dedicação, transmissão de conhecimentos e comprometimento com as tarefas desenvolvidas ao longo do mestrado.

Ao **Prof. Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan**, por fazer parte da banca examinadora e da banca de qualificação, contribuindo para melhores discussões e aperfeiçoamento do trabalho.

À **Prof^a. Dr^a. Márcia Foster Mesko**, por fazer parte da banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para este trabalho.

Ao **Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi**, por participar da banca de qualificação e pelas contribuições para o desenvolvimento da parte final do trabalho.

Ao **Prof. Dr. Edson Irineu Müller** e **Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin**, pela co-orientação neste trabalho.

Aos demais professores do Setor de Química Industrial e Ambiental, **Prof^a. Dr^a. Claudia Smaniotto Barin**, **Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores**, **Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz**, **Prof^a. Dr^a. Paola de Azevedo Mello** e **Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler**, por todos ensinamentos compartilhados e exemplo de profissionalismo.

Aos colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental, especialmente à **Eduarda** pela ajuda no desenvolvimento e execução deste trabalho. À **Flávia**, **Graciela**, **Juliana**, **Kéllen**, **Larissa**, **Morgana** e **Paula**, pela amizade, compreensão e companhia ao longo do mestrado. Ao **Francisco**, **Michele**, **Matheus** e **Rafael**, por todas discussões, aprendizados e ideias para aperfeiçoar os trabalhos desenvolvidos.

Ao **Ademir** da secretaria do PPGQ pela disponibilidade e atenção.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Petróleo - Características gerais.....	4
2.2 Controle de qualidade em petróleo.....	7
2.3 Métodos de preparo de amostra para determinação de metais em petróleo.....	9
2.4 Técnicas analíticas utilizadas para a determinação de metais em petróleo.....	11
2.5 Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.....	13
2.5.1 Correção de fundo baseada no efeito Zeeman.....	14
2.5.2 Amostragem direta e GF AAS.....	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Instrumentação.....	19
3.2 Reagentes e soluções.....	20
3.3 Materiais diversos.....	20
3.4 Amostras.....	21
3.5 Procedimentos de decomposição.....	21
3.5.1 Decomposição assistida por micro-ondas.....	21
3.5.2 Decomposição assistida por micro-ondas e ultravioleta.....	22
3.6 Determinação de Ca, K, Mg e Na por DS-GF AAS.....	23
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	27
4.1 Caracterização das amostras de petróleo.....	27
4.2 Decomposição das amostras de petróleo.....	27
4.2.1 Decomposição assistida por micro-ondas.....	27

4.2.2	Decomposição assistida por micro-ondas e ultravioleta.....	29
4.2.3	Determinação de metais por ICP OES após decomposição por MAD e MAD-UV.....	30
4.3	Determinação de elementos traço em petróleo por DS-GF AAS.....	33
4.3.1	Avaliação da perda de massa de petróleo.....	34
4.3.2	Determinação de Ca em petróleo por DS-GF AAS.....	35
4.3.2.1	Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para Ca.....	35
4.3.2.2	Avaliação da faixa linear e redução da sensibilidade do espectrômetro para a determinação de Ca.....	37
4.3.2.3	Avaliação da influência da massa de amostra para a determinação de Ca.....	41
4.3.2.4	Quantificação de Ca em petróleo.....	44
4.3.3	Determinação de K em petróleo por DS-GF AAS.....	47
4.3.3.1	Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para K.....	47
4.3.3.2	Avaliação da faixa linear para a determinação de K.....	49
4.3.3.3	Avaliação da influência da massa de amostra para a determinação de K.....	50
4.3.3.4	Quantificação de K em petróleo.....	51
4.3.4	Determinação de Mg em petróleo por DS-GF AAS.....	53
4.3.4.1	Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para Mg.....	53
4.3.4.2	Avaliação da faixa linear e redução da sensibilidade do espectrômetro para a determinação de Mg.....	54
4.3.4.3	Avaliação da influência da massa de amostra para a determinação de Mg.....	58
4.3.4.4	Quantificação de Mg em petróleo.....	60
4.3.5	Determinação de Na em petróleo por DS-GF AAS.....	63
4.3.5.1	Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para Na.....	63
4.3.5.2	Avaliação da faixa linear e redução da sensibilidade do espectrômetro para a determinação de Na.....	65

4.3.5.3 Avaliação da influência da massa de amostra para a determinação de Na.....	66
4.3.5.4 Quantificação de Na em petróleo.....	68
4.3.6 Limites de detecção e quantificação.....	70
5 CONCLUSÕES.....	72
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Aspecto das soluções obtidas para os petróleos 10 e 11 após decomposição por MAD utilizando 500 mg de amostra e 6 mL de HNO ₃ concentrado.....	28
Figura 2.	Aspecto das soluções obtidas para os petróleos 4, 5, 6, 8 e 11 após decomposição por MAD-UV utilizando 350 mg de amostra.....	30
Figura 3.	Avaliação da massa residual de petróleo em função do aumento da temperatura na etapa de pirólise. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).....	34
Figura 4.	Curvas de pirólise e atomização para Ca: (▲) petróleo (0,726 ± 0,084 mg); (◆) solução de referência (0,5 ng de Ca). Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 2).....	36
Figura 5.	Perfil dos sinais para Ca (—) e BG (—) para solução de referência durante a curva de atomização para Ca. (A) T _p = 1400 °C e T _a = 2300 °C (B) T _p = 1400 °C e T _a = 2600 °C.....	37
Figura 6.	Curva de calibração com solução de referência para Ca. T _p = 1400 °C, T _a = 2600 °C, comprimento de onda 422,7 nm, campo magnético no modo 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T), m ₀ = 23,1 ± 0,2 pg.	39
Figura 7.	Curva de calibração com solução de referência para Ca. T _p = 1400 °C, T _a = 2600 °C, comprimento de onda 422,7 nm, campo magnético no modo 3-field dynamic (0,4 - 0,8 T), m ₀ = 4,8 ± 0,5 pg....	40
Figura 8.	Curva de calibração com solução de referência para Ca. T _p = 1400 °C, T _a = 2600 °C, comprimento de onda 422,7 nm, campo magnético no modo 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T), uso de vazão de Ar na atomização (2,0 L min ⁻¹), m ₀ = 71,8 ± 5,3 pg.....	41

- Figura 9.** Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Ca em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 422,7 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra..... 42
- Figura 10.** Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Ca em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 422,7 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,4 - 0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra..... 43
- Figura 11.** Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Ca em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 422,7 nm, usando a intensidade do campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T) e vazão de Ar durante a etapa de atomização (2,0 L min⁻¹). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra..... 44
- Figura 12.** Curvas de pirólise e atomização para K: (▲) petróleo (2,247 ± 0,191 mg); (◆) solução de referência (0,1 ng de K). Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 2)..... 47
- Figura 13.** Perfil dos sinais para K (—) e BG (—) para solução de referência durante a curva de pirólise para K. (A) T_p = 800 °C e T_a = 1900 °C (B) T_p = 1100 °C e T_a = 1900 °C..... 48
- Figura 14.** Perfil dos sinais para K (—) e BG (—) para amostra durante a curva de atomização para K. (A) T_p = 800 °C e T_a = 1600 °C (B) T_p = 1100 °C e T_a = 1800 °C..... 49

- Figura 15.** Curva de calibração com solução de referência para K. $T_p = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 1800\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 766,5 nm, campo magnético no modo *2-field* (0,8 T), $m_0 = 0,868 \pm 0,050\text{ pg}$ 50
- Figura 16.** Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de K em petróleo monitorando o comprimento de onda 766,5 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *2-field* (0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra..... 51
- Figura 17.** Curvas de pirólise e atomização para Mg: (▲) petróleo ($0,904 \pm 0,134\text{ mg}$); (◆) solução de referência (25 pg de Mg). Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 2$)..... 54
- Figura 18.** Perfil dos sinais para Mg (—) e BG (—) para (A) solução de referência e (B) amostra. $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$ 55
- Figura 19.** Curva de calibração com solução de referência para Mg. $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 285,2 nm, campo magnético no modo *2-field* (0,8 T), $m_0 = 0,30 \pm 0,01\text{ pg}$ 56
- Figura 20.** Curva de calibração com solução de referência para Mg. $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 202,6 nm, campo magnético no modo *2-field* (0,8 T), $m_0 = 15,7 \pm 1,9\text{ pg}$ 57
- Figura 21.** Curva de calibração com solução de referência para Mg. $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 202,6 nm, campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,3 - 0,8 T), uso de vazão de Ar na atomização ($2,0\text{ L min}^{-1}$), $m_0 = 348 \pm 68\text{ pg}$ 58
- Figura 22.** Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Mg em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 285,2 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *2-field* (0,8 T). (●) Resultado individual de cada medida; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra..... 59

- Figura 23.** Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Mg em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 202,6 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *2-field* (0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra..... 60
- Figura 24.** Curvas de pirólise e atomização para Na: (▲) petróleo (1,297 ± 0,181 mg); (◆) solução de referência (1 ng de Na). Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 2)..... 64
- Figura 25.** Perfil dos sinais para Na (—) e BG (—) para (A) solução de referência e (B) amostra. $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a = 1700\text{ }^\circ\text{C}$ 64
- Figura 26.** Curva de calibração com solução de referência para Na. $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 1700\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 589,0 nm, campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T), $m_0 = 10,5 \pm 0,7\text{ pg}$. 65
- Figura 27.** Curva de calibração com solução de referência para Na. $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 1700\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 330,3 nm, campo magnético no modo *2-field* (0,8 T), $m_0 = 420 \pm 80\text{ pg}$ 66
- Figura 28.** Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Na em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 589,0 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra..... 67
- Figura 29.** Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Na em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 330,3 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *2-field* (0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra. 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Determinação de metais em petróleo e derivados utilizando GF AAS	18
Tabela 2.	Programa de aquecimento utilizado no forno de micro-ondas para a decomposição de petróleo por MAD.....	22
Tabela 3.	Programa de aquecimento utilizado no forno de micro-ondas para a decomposição de petróleo por MAD-UV.....	23
Tabela 4.	Parâmetros para a determinação de Ca, K, Mg e Na em petróleo por DS-GF AAS.....	24
Tabela 5.	Programas de aquecimento usados para a determinação de Ca, K, Mg, e Na em petróleo.....	26
Tabela 6.	Características dos petróleos 9, 10 e 11.....	27
Tabela 7.	Valores de RCC (expresso em mg de C por 100 mg de amostra) após decomposição por MAD-UV utilizando 350 mg de amostra (média \pm SD, n = 3).....	30
Tabela 8.	Resultados para determinação de Ca, K, Mg e Na em petróleo após decomposição por MAD e MAD-UV. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média \pm SD, n = 3).....	32
Tabela 9.	Resultados para determinação de Ca (média \pm SD, n = 5) nas amostras de petróleo e ensaio de recuperação (média \pm SD, n = 3).....	45
Tabela 10.	Limites de detecção e quantificação obtidos para métodos comparativos e DS-GF AAS.....	46
Tabela 11.	Resultados da determinação de K (média \pm SD, n = 5) nas amostras de petróleo e materiais de referência certificado e ensaio de recuperação (média \pm SD, n = 3).....	52
Tabela 12.	Resultados da determinação de Mg (média \pm SD, n = 5) nas amostras de petróleo e ensaio de recuperação (média \pm SD, n = 3).....	61
Tabela 13.	Resultados da determinação de Mg nos CRMs (média \pm SD, n = 5).....	62

Tabela 14. Comparação entre os resultados obtidos na determinação de Mg por DS-GF AAS (média \pm SD, n = 5) e MAD-UV/PN-ICP OES (média \pm SD, n = 3).....	62
Tabela 15. Resultados da determinação de Na (média \pm SD, n = 5) nas amostras de petróleo e ensaio de recuperação (média \pm SD, n = 3).....	69
Tabela 16. Resultados da determinação de Na nos CRMs (média \pm SD, n = 5)	69
Tabela 17. Limites de quantificação ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos métodos avaliados para determinação de Ca, K, Mg e Na em petróleo.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°API, do inglês *American Petroleum Institute*

ANOVA, análise de variância, do inglês *analysis of variance*

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

CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

DS-GF AAS, amostragem direta e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*

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

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

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

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

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LOD, limite de detecção, do inglês *limit of detection*

LOQ, limite de quantificação, do inglês *limit of quantitation*

m_0 , massa característica

MAD, decomposição assistida por micro-ondas, do inglês *microwave-assisted digestion*

MAD-UV, decomposição assistida por micro-ondas e ultravioleta, do inglês *microwave-assisted digestion and ultraviolet radiation*

MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*

NIST, do inglês *National Institute of Standards and Technology*

PN, nebulização pneumática, do inglês *pneumatic nebulization*

PTFE, politetrafluoretileno, do inglês *polytetrafluoroethylene*

RCC, teor de carbono residual, do inglês *residual carbon content*

REE, elementos terras raras, do inglês *rare earth elements*

RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*

SD, desvio padrão, do inglês *standard deviation*

USN, nebulizador ultrassônico, do inglês *ultrasonic nebulizer*

O petróleo é uma amostra de natureza complexa e composição química variável, por isso a determinação de elementos traço nesse tipo de matriz não é uma tarefa fácil. A presença de alguns metais pode acarretar em problemas durante o transporte e refino do petróleo, tais como redução de eficiência de aquecimento, entupimentos ou corrosão de tubulações. Neste trabalho, foi proposta a determinação de elementos alcalinos e alcalino terrosos por amostragem direta e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DS-GF AAS). A técnica proposta foi aplicada para a determinação de Ca, K, Mg e Na em petróleo usando um corretor de fundo baseado no efeito Zeeman. Os programas de aquecimento para Ca, K, Mg e Na foram determinados de acordo com os resultados obtidos para as curvas de pirólise e atomização. Após as otimizações, a técnica foi aplicada para onze amostras de petróleo e os resultados foram comparados com os obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado após decomposição assistida por micro-ondas e decomposição assistida por micro-ondas e ultravioleta. Adicionalmente, a exatidão do método DS-GF AAS foi avaliada empregando ensaios de recuperação e as recuperações quantitativas foram obtidas para todos os analitos. Os resultados usando DS-GF AAS apresentaram baixos limites de detecção e quantificação, com ampla faixa linear (alterando comprimento de onda ou campo magnético) e uma boa precisão (inferior a 14% para todos analitos). Os limites de quantificação para Ca, K, Mg e Na foram de 103, 14, 1,2 e 24 ng g⁻¹, respectivamente. A determinação de Ca, K, Mg e Na nas amostras de petróleo por DS-GF AAS apresentou algumas vantagens como ausência da etapa de preparo de amostra, possibilidade da calibração usando soluções de referência aquosas e baixo risco de contaminação.

ABSTRACT

Crude oil is a complex matrix and with variable chemical composition, and the determination of trace elements in this sample is not an easy task. The presence of some metals can result in problems during transportation and refining process of petroleum such as reduction of heating efficiency and clogging or corrosion of pipes. In this work, the determination alkaline and alkaline earth elements by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (DS-GF AAS) was proposed. This technique was applied for the determination of Ca, K, Mg and Na in crude oil using Zeeman effect background correction system. The heating program for Ca, K, Mg and Na was established based on pyrolysis and atomization curves. After optimizations, DS-GF AAS was applied for analytes determination in eleven crude oil samples. Results obtained using DS-GF AAS were compared with those obtained by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after conventional microwave-assisted digestion and microwave-assisted digestion and ultraviolet radiation. In addition, accuracy of DS-GF AAS was evaluated by using recovery tests and quantitative recoveries were obtained for all analytes. The use of DS-GF AAS allows to obtain low limits of detection and quantification, a suitable linear range (by changing wavelength or magnetic field) and a good precision (below 14% for all analytes). The limits of quantification for Ca, K, Mg e Na were 103, 14, 1.2 e 24 ng g⁻¹, respectively. The determination of Ca, K, Mg and Na in crude oil samples by DS-GF AAS provides some advantages, such as no sample preparation, possibility of calibration using aqueous reference solutions and low contamination risk.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia utilizada atualmente e juntamente com os seus derivados assume uma importância ainda maior. O Brasil possui grande destaque no mercado mundial de petróleo, devido às recentes descobertas dos campos de extração do pré-sal, sendo o pioneiro em investimentos nas áreas de extração, refino e processamento. Essa grande demanda de petróleo tanto para consumo interno quanto para exportação exige um controle de qualidade do óleo cru previamente ao processo de refino, a fim de avaliar a matéria-prima e proporcionar alternativas para um tratamento ou processamento adequado.^{1,2}

O petróleo é constituído majoritariamente de hidrocarbonetos, mas também contém compostos com heteroátomos como O, N, e S, além de alguns metais. Comumente, os metais associados ao petróleo são considerados contaminantes e sua presença pode causar problemas, especialmente nas refinarias. Metais alcalinos e alcalino terrosos podem ser encontrados no petróleo na forma de compostos organometálicos ou na forma de sais, sendo mais comuns nas frações mais pesadas ou na fase aquosa emulsionada no óleo. Caso esses sais estejam presentes no petróleo, juntamente com outros compostos, podem ocorrer problemas como entupimentos de tubulações devido a incrustações, corrosão e envenenamento de catalisadores.³

O petróleo é considerado uma matriz relativamente complexa, tornando necessário o emprego de métodos de decomposição da amostra para que a matéria orgânica seja degradada, permitindo a subsequente determinação elementar.⁴ A decomposição incompleta da amostra pode acarretar em problemas de exatidão e/ou interferências durante a etapa de determinação. As dificuldades provenientes dos métodos de preparo de amostra também estão relacionadas com a possível contaminação durante o processo de decomposição, que podem causar aumento nos valores dos brancos e, conseqüentemente, aumento dos limites de quantificação

¹ Farah, M. A. *Petróleo e Seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações, Características de Qualidade*, LTC, 2013.

² Petrobras, www.petrobras.com.br/pt/. Acessado em 07/2015.

³ Gary, J. H., *et al.* *Petroleum Refining: Technology and Economics*, Marcel Dekker, 2001.

⁴ Mello, *et al.* *Anal. Chim. Acta* 746 (2012) 15-36.

(LOQ).⁵ A dificuldade na determinação de elementos como Ca, K, Mg e Na não está associada apenas aos métodos de preparo de amostra, uma vez que também é preciso que as técnicas analíticas utilizadas possuem um LOQ adequado para esses elementos, os quais, em alguns casos, estão em baixa concentração. Assim, torna-se evidente a necessidade do desenvolvimento de novas alternativas que possibilitem a determinação de metais como Ca, K, Mg e Na em petróleos.

A utilização de análise de suspensões ou de amostragem direta, em combinação com as mais variadas técnicas analíticas, possibilita a análise de diferentes materiais de difícil decomposição e/ou com baixa concentração de contaminantes inorgânicos. A utilização da amostragem direta e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DS-GF AAS) apresenta diversas vantagens quando comparada com outras técnicas, sendo considerada uma ferramenta importante para a determinação de metais, especialmente alcalinos e alcalino terrosos. Dentre as principais características da técnica de GF AAS, podem ser citadas a boa sensibilidade, simplicidade e custo instrumental relativamente baixo quando comparada com técnicas de plasmas. Aliada à técnica de GF AAS, a amostragem direta proporciona uma série de benefícios para a determinação como, redução no tempo para preparo da amostra, menor risco de contaminação e perda de analito (devido à menor manipulação) e são necessárias menores quantidades de reagentes.⁶

Tendo em vista os aspectos mencionados acima, o objetivo deste trabalho foi propor uma alternativa para a determinação de metais alcalinos e alcalino terrosos utilizando a DS-GF AAS, avaliando sua aplicabilidade para a determinação desses elementos em petróleo, visando sua aplicação para petróleos leves (oriundos do pré-sal). Para a determinação dos elementos foi utilizado um espectrômetro com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, o qual possibilita a variação de sensibilidade instrumental e determinação em uma ampla faixa de concentração dos analitos.⁷ Os resultados obtidos utilizando o método proposto foram comparados com os resultados obtidos por métodos de decomposição por via úmida e posterior determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Adicionalmente, para a determinação por DS-GF AAS, foram investigados parâmetros como temperatura de pirólise e atomização, faixa linear de calibração e avaliação da

⁵ Krug, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras; Fundamentos Sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas Para Análise Elementar*, Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, 2010.

⁶ Belarra, *et al. Trac-Trend. Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

⁷ Loss-Vollebregt, *et al. Zeeman Atomic Absorption Spectroscopy*, Delft University Press, 1980.

faixa de massa de amostra. A exatidão do método proposto foi avaliada pela análise de material de referência certificado (quando disponível) e por ensaio de recuperação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo - Características gerais

O petróleo é um insumo de grande aplicação, tanto na forma de combustível quanto como matéria-prima para os mais diversos produtos.¹ Acredita-se que sua formação tenha relação com depósito de resíduo orgânico, que sofreu ação de temperatura e pressão, sendo que os reservatórios geralmente estão associados a rochas sedimentares.⁸ Algumas características como a composição química, cor, odor e propriedades físicas, podem variar conforme o processo de formação pelo qual passou o petróleo, bem como pela diversidade de origem.⁹ O petróleo pode ser qualificado de diferentes maneiras, principalmente em função de suas características físico-químicas, como densidade, pressão de vapor, viscosidade, ponto de fluidez, entre outros. Através da avaliação dessas características dos petróleos, é possível definir o potencial produtivo, valor de mercado, esquema de refino e a logística envolvendo o óleo bruto. Uma das características mais importantes do petróleo é a densidade, sendo que na indústria do petróleo, a escala de densidade de maior uso é o °API. Quando o °API é um valor baixo (cerca de 15), o petróleo é considerado pesado, e quando é um valor mais elevado (cerca de 30), o petróleo é mais leve.^{1,10}

O petróleo é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos, contendo compostos de O, S, N e metais, além de água e sedimentos.¹¹ Os tipos mais comuns de hidrocarbonetos presentes no petróleo são os parafínicos, naftênicos e aromáticos, os quais são responsáveis pelas características desejadas no petróleo e seus derivados, conforme sua finalidade. Além dos já citados, outros compostos fazem parte do petróleo e alguns autores os classificam como compostos não hidrocarbonetos, tais como asfaltenos, resinas e metais. Os asfaltenos e resinas são importantes constituintes do óleo combustível e do asfalto, sendo obtidos por destilação do resíduo de vácuo. Por possuírem importância na indústria do petróleo,

¹ Farah, M. A. *Petróleo e Seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações, Características de Qualidade*, LTC, 2013.

⁸ Matar, S., *et al.* *Chemistry of Petrochemical Processes*, Gulf Professional Publishing, 2000.

⁹ Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Product Analysis*, John Wiley & Sons, 2002.

¹⁰ McCain Jr., W. D. *The Properties of Petroleum Fluids*, PennWell Publishing Company, 1989.

¹¹ ASTM D 4175-96, 1996.

mesmo possuindo heteroátomos e metais na estrutura, asfaltenos e resinas não são considerados contaminantes. Os compostos que são classificados como contaminantes são então os compostos que possuem S, N, O e metais, porém que podem causar efeitos indesejados nos derivados do petróleo.¹

A quantificação de contaminantes como os metais no petróleo é importante, pois eles podem ser encontrados no petróleo bruto e, geralmente, estão associados a problemas na etapa de transporte, refino ou tratamento pelos quais o petróleo será submetido. Os metais podem estar presentes no petróleo na forma de compostos organometálicos e geralmente são encontrados nas frações mais pesadas. Elementos como Ca e Mg também podem estar presentes na forma de compostos organometálicos mas, assim como K e Na, podem ser encontrados na fase aquosa emulsionada no petróleo sob a forma de sais, normalmente associados a íons cloreto ou sulfato.^{8,12}

Durante anos, a maior parte do petróleo extraído no Brasil, tinha como característica majoritária ser um petróleo pesado ou extrapesado, sendo que os métodos para controle de qualidade eram desenvolvidos para atender essa demanda. Contudo, após a descoberta do petróleo da camada do pré-sal em 2006, esse panorama foi modificado, tendo em vista que o petróleo desse tipo de reservatório é um petróleo leve, de boa qualidade e com alto valor comercial. A produção do petróleo do pré-sal é feita a cerca de 7000 m de profundidade, dos quais cerca de 2000 m correspondem a lâmina d'água, entre 500 e 1000 m correspondem a camada de sedimento (pós-sal) e outros cerca de 2000 m correspondem a camada de sal, até atingir o óleo.²

A descoberta do petróleo do pré-sal se deu através de estudos geológicos das bacias sedimentares e acredita-se que estes reservatórios tenham se formado há mais de 100 milhões de anos com a separação entre os continentes americano e africano, através do movimento das placas tectônicas. Dessa maneira, desenvolveu-se um ambiente com características próximas a um lago nas regiões de depressão. Como os rios tendiam a correr para essas regiões mais baixas, juntamente com a água, também houve um depósito de matéria orgânica. Assim, com a separação dos continentes, essa matéria orgânica acumulada foi sendo coberta com a água do

¹ Farah, M. A. *Petróleo e Seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações, Características de Qualidade*, LTC, 2013.

² Petrobras, www.petrobras.com.br/pt/. Acessado em 07/2015.

⁸ Matar, S., *et al.* *Chemistry of Petrochemical processes*, Gulf Professional Publishing, 2000.

¹² Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley and Sons, 2001.

Oceano Atlântico, o qual estava em formação. Esse processo veio a formar a camada de sal que hoje está depositada acima das reservas de petróleo do pré-sal.²

A exploração do pré-sal trouxe números bastante expressivos para a indústria do petróleo nacional como, por exemplo, seis anos após a primeira perfuração do campo de Lula, a Petrobras já possuía mais de 100 plataformas explorando esse tipo de reserva. A exploração dos poços do pré-sal impulsionou positivamente o papel desempenhado pelo Brasil nesse mercado. De acordo com dados de 2015, no período de 2010 à 2014, a média anual de produção diária do pré-sal cresceu aproximadamente 12 vezes, significando uma média de 492 mil barris por dia em 2014. Em abril de 2015 foi registrado um novo recorde, com a produção de mais de 800 mil barris por dia somente oriundos do pré-sal.²

A exploração do petróleo do pré-sal exige modificação e aperfeiçoamento das estratégias de exploração, pois os campos de extração são diferentes dos que eram explorados até esta descoberta. Um exemplo que pode ser citado é a perfuração na camada de sal, pois esse tipo de rocha não possui as mesmas características que as rochas sedimentares que eram habitualmente perfuradas, dentre essas características estão seu comportamento quando submetida a temperatura e a sua solubilidade. Assim, as dificuldades advindas da exploração em águas ultraprofundas requerem novas tecnologias e cada vez maior capacidade de conhecimento a respeito do que esperar da composição desses petróleos. Como consequência, grande parte dos métodos de caracterização desenvolvidos até o então para os petróleos pesados e extrapesados, necessitaram de alterações/adaptações para óleos leves.²

Com base no °API, tipo do óleo e o tipo da rocha do pós-sal, podem ser feitas estimativas das características do tipo de rocha em que o petróleo está depositado, pois devido a profundidade do poço, não se tem acesso a esse material. Esse tipo de informação é bastante relevante, pois através delas que os geólogos podem fazer previsões de onde pode ser encontrado petróleo com características similares. Em função da ausência das informações da constituição das rochas reservatório e geradora do pré-sal, a determinação de metais em petróleos do pré-sal pode servir como uma alternativa de obter maiores informações sobre a composição das mesmas. Outro aspecto que justifica a demanda na determinação dos metais alcalinos e alcalino terrosos é que a presença desses contaminantes no petróleo pode causar

² Petrobras, www.petrobras.com.br/pt/. Acessado em 07/2015.

uma série de problemas durante o refino do petróleo, os quais não eram (ou eram pouco) observados para petróleos do pós-sal.²

2.2 Controle de qualidade em petróleo

A presença de metais e de seus contraíons pode gerar problemas durante as etapas de processamento do petróleo, uma vez que estão associados a incrustações e corrosão de tubulações, envenenamento de catalisadores, reações indesejadas, entre outros. A presença de contaminantes, como Ca, K, Mg e Na, pode causar redução na eficiência da transferência de calor, uma vez que devido a alta temperatura pode ocorrer o depósito de sais nos rotores das turbinas. Para o melhor escoamento do petróleo, as tubulações são mantidas aquecidas e uma perda na eficiência de aquecimento ocasiona aumento no consumo de energia para compensar esta perda.¹² Além de reduzir a eficiência de aquecimento de geradores, esses entupimentos também podem causar superaquecimento localizado, resultando em ruptura dos tubos.¹² Além disso, durante o processamento do petróleo, pode ser produzido HCl a partir dos cloretos de metais como Ca, Mg e Na. Isso ocorre através da reação de hidrólise desses sais, como é mostrado nas Equações 1 e 2. Como o HCl é um ácido bastante corrosivo e sua formação durante o refino do petróleo é indesejável, pode ser necessária a adição de compostos básicos como, por exemplo, compostos de amônia, visando a minimização do efeito de corrosão.^{8,9}



Contudo, tem sido relatado na literatura¹³ alguns estudos relacionados à hidrólise dos sais CaCl_2 , MgCl_2 e NaCl em emulsões de petróleo a pressão atmosférica e utilizando um sistema de destilação a vapor com temperaturas de até 350 °C. Esses estudos mostraram que foram detectadas maiores quantidades de HCl a partir da hidrólise do $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e que a hidrólise do NaCl não gerou HCl. Os autores¹³ também propuseram uma nova reação (Equação 3) para hidrólise do

² Petrobras, www.petrobras.com.br/pt/. Acessado em 07/2015.

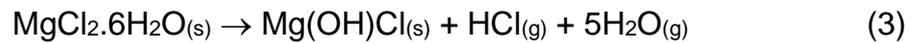
⁸ Matar, S., *et al.* Chemistry of Petrochemical Processes, Gulf Professional Publishing, 2000.

⁹ Speight, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis, John Wiley & Sons 2002.

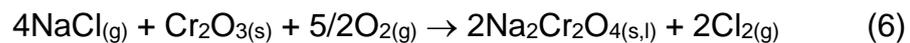
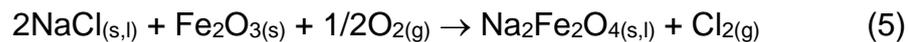
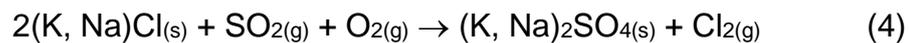
¹² Speight, J. G. Handbook of Petroleum Analysis, John Wiley and Sons, 2001.

¹³ Gray, *et al.* *Petrol. Sci. Technol.* 26 (2008) 1924-1933.

MgCl₂.6H₂O, diferente do que vem sendo proposto na literatura. Através de outro estudo,¹⁴ foi investigado o aumento da hidrólise do CaCl₂.2H₂O na presença de ácidos naftênicos. Adicionalmente, foi observado que a presença desses ácidos gera um aumento de cerca de 30 vezes na liberação de HCl a partir de cloretos de Ca e Na, provavelmente em função da quantidade remanescente de cloreto hidrolisado.



Durante a queima de combustíveis derivados de petróleo também pode ocorrer a formação de Cl₂, devido a presença do íon cloreto associado a sais de metais como Na e K, conforme mostrado nas Equações 4, 5 e 6. Além disso, o Cl₂ pode ser convertido a HCl através de reação com hidrogênio ou vapor de água.^{15,16}



Antes do processo de refino, geralmente, o petróleo é submetido a etapa de dessalgação (ou simplesmente dessalga), a qual consiste na mistura do petróleo com uma quantidade de água (entre 3 e 10%, v/v). A emulsão é submetida a aquecimento entre 90 e 150 °C e, ao final do processo, as fases são separadas com auxílio de agentes químicos para quebrar a emulsão ou através da dessalgação eletrostática. O processo de dessalga do petróleo é bastante comum e se faz necessário em uma etapa anterior ao refino, quando o petróleo possui uma concentração de NaCl superior a 1000 mg kg⁻¹. Cabe destacar que além do sal e água, a etapa de dessalga também tem por finalidade a remoção de sólidos (sedimentos) suspensos no petróleo. Cabe salientar que, mesmo após a etapa de dessalga, podem restar pequenas quantidades de sais no petróleo, que mesmo em baixa concentração são considerados prejudiciais durante o refino.³

Além dos problemas relacionados à hidrólise dos sais, podem ocorrer incrustações devido ao acúmulo destes, como por sulfatos de Ba e Sr e carbonatos

³ Gary, J. H., *et al.* *Petroleum Refining: Technology and Economics*, Marcel Dekker, 2001.

¹⁴ Gray, *et al.* *Petrol. Sci. Technol.* 26 (2008) 1934-1944.

¹⁵ Grabke, *et al.* *Corros. Sci.* 37 (1995) 1023-1043.

¹⁶ Nielsen, *et al.* *Prog. Energ. Combust.* 26 (2000) 283-298.

de Ca e Mg que são bastante comuns.¹⁷ Portanto, a determinação da concentração de metais alcalinos e alcalino terrosos em petróleo é de grande importância para a escolha do tratamento adequado do petróleo. Para que este requisito seja cumprido, é necessário o emprego de técnicas analíticas de elevada sensibilidade, que permitam a quantificação desses elementos no petróleo e que sejam pouco suscetíveis a interferências.

2.3 Métodos de preparo de amostra para determinação de metais em petróleo

A determinação de elementos por técnicas espectrométricas requer, na maioria dos casos, que a amostra esteja na forma de solução. Entretanto, a tarefa de transformar um sólido/semi-sólido em solução nem sempre é simples. Assim, diversos métodos de preparo de amostra têm sido propostos nos últimos anos para transferir o analito para uma solução homogênea, compatível com as técnicas de detecção e livre de interferências. A decomposição da amostra é a etapa que requer maior tempo durante a análise, demanda o uso de maiores quantidades de reagentes e pode acarretar em diversos erros sistemáticos.⁵

Em diversos trabalhos tem sido relatados métodos para decomposição de petróleo e subsequente determinação de metais¹⁸⁻²⁰, bem como outros elementos, como Cl e S.²¹ O petróleo pode ser considerado uma matriz relativamente complexa em função da variedade de compostos presentes na sua constituição, sendo necessário o emprego métodos de preparo de amostra que sejam eficientes para a decomposição adequada desse tipo de matriz e que possibilitem a determinação dos analitos com confiabilidade. Alguns trabalhos relatam o uso de métodos como decomposição por via úmida em sistema fechado¹⁹ ou aberto,²⁰ combustão iniciada por micro-ondas,²¹ piroidrólise,²² entre outros.²³

Uma opção para a determinação de Na em petróleo pode ser feita conforme o método oficial da *American Society for Testing and Material* (ASTM) D 5863,²⁴ a qual

⁵ Krug, F. J. Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, 2010.

¹⁷ Pessoa, et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 27 (2012) 1568-1573.

¹⁸ Pereira, et al. *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.

¹⁹ Gottikh, et al. *Dokl. Earth Sci.* 422 (2008) 1084-1088.

²⁰ Akinlua, et al. *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.

²¹ Pereira, et al. *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 554-558.

²² Antes, F. G., et al. *Anal. Method.* 3 (2011) 288-293.

²³ de Moraes, et al. *Energ. Fuel.* 24 (2010) 2227-2232.

²⁴ ASTM D 5863, 2000 (Reaprovada 2011).

também pode ser aplicada para a determinação de Ni, V e Fe. Para a determinação de Na, a amostra é diluída em solvente orgânico (como xileno) e quantificada por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). O LOQ para a determinação de Na por F AAS é da ordem de mg kg^{-1} , tornando esta técnica pouco adequada para a determinação de Na em amostras de petróleo leve, que possui concentração de Na geralmente muito próxima a esse LOQ.

Os métodos baseados na decomposição por via úmida são exemplos de métodos que possibilitam a decomposição de diferentes tipos de matriz, empregando misturas variadas de ácidos. Para que a decomposição ocorra, também é necessário o emprego de temperatura e/ou pressão relativamente elevadas. Dependendo do tipo de sistema utilizado, alguns podem atingir até $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressões de até 130 bar .⁵ A utilização de um sistema aberto para a decomposição pode ser eficiente para diversas matrizes, mas não é o que ocorre para o petróleo. Contudo, o uso do sistema fechado diminui os riscos de perdas de elementos voláteis, pode acarretar em maior eficiência de decomposição e menor tempo de aquecimento, bem como menor risco de contaminação, reduzindo assim os valores do branco. O aquecimento dos sistemas de decomposição pode ser feito de duas maneiras, através do aquecimento convencional (condutivo) ou também através do uso da radiação micro-ondas.⁵

A decomposição assistida por micro-ondas (MAD) é um método de preparo de amostras por via úmida que possibilita a eficiente degradação da matéria orgânica de diferentes matrizes. A MAD tem sido empregada para diversas amostras visando a subsequente determinação de diversos elementos por variadas técnicas analíticas.²⁵ O uso da radiação micro-ondas como fonte de aquecimento fornece um aquecimento homogêneo, mais eficiente e mais rápido que o aquecimento convencional, porém, é necessário que o material do frasco seja transparente a este tipo de radiação e que o reagente que será utilizado para a decomposição absorva radiação micro-ondas. O HNO_3 é o reagente comumente utilizado como agente oxidante, porém ainda podem ser empregadas outras misturas ácidas contendo HCl, HF, entre outros. Algumas vantagens do uso de HNO_3 estão no fato dele ser um reagente de fácil manuseio e purificação, não causar muitas interferências na etapa de medição, possibilitar que diversos metais sejam solubilizados no digerido final, entre outras. Entre as principais desvantagens da MAD, pode ser mencionado o limite de massa de amostra, devido

⁵ Krug, *Métodos de Preparo de Amostras; Fundamentos Sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas Para Análise Elementar*, Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, 2010.

²⁵ Flores. *Microwave-Assisted Sample Preparation For Trace Element Determination*, Elsevier, 2014.

ao excesso de pressão gerado durante a decomposição, principalmente quando são decompostas amostras com elevado teor de matéria orgânica.⁵

Uma alternativa à MAD é a decomposição assistida por micro-ondas e ultravioleta (MAD-UV). Esta combinação foi proposta por Florian e Knapp²⁶, visando a maior eficiência de decomposição, aliando os benefícios da MAD em sistema pressurizado e a alta eficiência de decomposição da radiação UV. Nesse método de preparo de amostras, é utilizada uma lâmpada de descarga sem eletrodos que é ativada pela radiação micro-ondas. A lâmpada usada é construída em quartzo e é preenchida com vapor de Cd (que possui um comprimento de onda de emissão predominante em 228 nm). A ativação da radiação UV é feita por uma antena de Mo na parte superior da lâmpada, sendo esta a responsável pela interação com a radiação micro-ondas. Além da utilização de um ácido oxidante, pode ser empregado o H₂O₂, uma vez que esse reagente fornece, entre outros produtos, radicais OH• para o meio, aumentando a eficiência de decomposição.^{5,26}

2.4 Técnicas analíticas utilizadas para a determinação de metais em petróleo

As técnicas espectrométricas são bastante utilizadas para a determinação de diversos elementos nos mais diversos tipos de amostra, incluindo petróleo, possibilitando a quantificação de concentrações bastante baixas, em alguns casos, na ordem de ng g⁻¹. Dentre as opções que podem ser utilizadas para a determinação elementar, considerando analitos em baixa concentração, podem ser citadas as técnicas de GF AAS, ICP OES e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A desvantagem de grande parte dessas técnicas é que, geralmente, é necessário que a amostra passe por um preparo prévio baseado na conversão da amostra em uma solução contendo os analitos.⁵

A técnica de ICP OES consiste em uma ferramenta para a quantificação simultânea de metais em baixas concentrações, permitindo a quantificação de diversos elementos na ordem de µg L⁻¹. O principal fenômeno envolvido nesta técnica consiste da emissão de radiação eletromagnética por elementos no momento que sofrem transições eletrônicas. Essas transições são causadas quando os elementos

⁵ Krug, F. J. Métodos de Preparo de Amostras; Fundamentos Sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas Para Análise Elementar, Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, 2010.

²⁶ Florian, et al. *Anal. Chem.*73 (2001) 1515-1520.

são excitados e/ou ionizados por um gás parcialmente ionizado, neste caso, um plasma de argônio. O equipamento é constituído por um sistema de introdução de amostra, fonte de ionização (plasma) e sistema óptico, que permite a separação da radiação, além de um sistema de detecção.^{27,28}

A técnica de ICP OES tem sido amplamente empregada para a determinação de metais, além de elementos como S e Cl.²¹ A determinação de Ca, K, Mg e Na por ICP OES pode ser feita desde baixas concentrações (aproximadamente $5 \mu\text{g L}^{-1}$), até concentrações da ordem de mg L^{-1} . Contudo, os LOQs obtidos por ICP OES para esses elementos são elevados nas amostras decompostas, principalmente devido a contaminação dos reagentes empregados na decomposição. Devido a isso, a determinação em baixas concentrações de elementos como Ca, K, Mg e Na pode ser prejudicada.

A técnica de ICP-MS permite a quantificação multielementar através de uma análise sequencial bastante rápida de íons que se deslocam através de um separador de massa. A temperatura fornecida no plasma possibilita, além da atomização dos elementos, a ionização de boa parte deles. Os íons formados são transportados por diferença de pressão e potencial, e posteriormente separados em um filtro de massa (geralmente um quadrupolo).²⁸ O uso de um separador de massa do tipo quadrupolo permite atingir limites de detecção (LOD) da ordem de ng L^{-1} , sendo uma ferramenta analítica bastante importante para a determinação de elementos em baixas concentrações. Alguns trabalhos tem reportado a utilização de ICP-MS para a determinação de metais em petróleo.^{18,29,30}

Como alternativa, amostras de petróleo podem ser introduzidas em instrumentos de ICP OES e ICP-MS mediante diluição em solvente orgânico.³¹ Porém, cabe destacar que a introdução de altas concentrações de carbono no plasma pode ocasionar alteração na estabilidade do plasma, causando variação entre as medições e também, o depósito de carbono na tocha. Ainda, no caso do ICP-MS, pode ocorrer o depósito de carbono na interface do equipamento. Dessa forma, quando utilizadas essas técnicas, a decomposição de amostra é parte bastante importante para uma medida confiável.

¹⁸ Pereira, et al. *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11. ²¹ Pereira, et al. *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 554-558.

²¹ Pereira, et al. *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 554-558.

²⁷ Nölte, J. *ICP Emission Spectrometry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.

²⁸ Montaser, A. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 1998.

²⁹ Duyck, et al. *Spectrochim. Acta B* 57 (2002) 1979-1990.

³⁰ Soim, et al. *J. Anal. Chem.* 65 (2010) 571-576.

³¹ Lienemann, et al. *Oil Gas Sci. Technol.* 62 (2007) 69-77.

2.5 Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

A espectrometria de absorção atômica está fundamentada na absorção de radiação com comprimento de onda específico por um elemento que esteja no estado fundamental e gasoso. Para promover o elemento para o estado fundamental, existem variações da técnica de AAS, as quais são classificadas de acordo com o atomizador usado.³² A técnica de GF AAS, desenvolvida por L'vov em 1959,³³ utiliza como atomizador um tubo de grafite, ou seja, através de uma fonte eletrotérmica o tubo de grafite é aquecido, fornecendo a temperatura necessária para atomização dos elementos.

Na técnica de GF AAS geralmente é utilizado um programa de aquecimento, que possui algumas etapas como secagem, pirólise, atomização e limpeza. Esse programa de aquecimento é escolhido com base nas curvas de pirólise e atomização, sendo elas representadas graficamente através da variação da absorvância integrada em função da temperatura em cada uma das etapas.³² As condições de temperatura consideradas adequadas são aquelas onde existe máximo valor de absorvância com integração total do sinal para o elemento e, preferencialmente, as temperaturas devem ser as mesmas para o analito em solução aquosa e na amostra. A temperatura adequada de pirólise é aquela onde a maior parte da matriz é volatilizada, sem que ocorram perdas do analito. Dessa forma, visa reduzir a presença de interferentes oriundos da matriz para a determinação do elemento de interesse. A temperatura de atomização pode ser caracterizada como a temperatura em que é feita a medida do mesmo, portanto, usualmente, essa temperatura deve ser aquela em que existe uma máxima densidade da nuvem atômica.³²

As temperaturas utilizadas para as etapas de pirólise e atomização são relativamente altas, podendo chegar até cerca de 2700 °C. O material utilizado para a confecção do tubo é a grafite pirolítica, que possui maior resistência térmica e sofre menos degradação em relação a grafite convencional.³² Também há a necessidade de uma vazão de gás inerte durante os ciclos de aquecimentos, para evitar a entrada de ar externo, que poderia desencadear um processo de combustão. A vazão de gás inerte também contribui para a eliminação de vapores gerados pela degradação da matriz da amostra.^{32,34}

³² Welz, B. *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 1985.

³³ L'vov. *Spectrochim. Acta* 17 (1961).

³⁴ Holler, F. J. *et al.* *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, 2009.

Desde que foi criada, a GF AAS é vista como uma técnica bastante versátil, permitindo a determinação de diversos elementos em concentrações da ordem 10^{-10} e 10^{-14} g, em matrizes com diferentes composições.^{32,35} Os baixos LOQs para a técnica de GF AAS estão associados a aspectos como não ser necessária a diluição das amostras, uma vez que algumas interferências podem ser eliminadas na etapa de pirólise, o uso de amostra sólida ou em suspensão e, principalmente, ao confinamento do analito no tubo de grafite durante a atomização.^{32,36}

2.5.1 Correção de fundo baseada no efeito Zeeman

Dentre os corretores de fundo comumente utilizados em absorção atômica, podem ser citados fonte contínua de deutério (D_2), Smith-Hieftje e efeito Zeeman, os quais são utilizados para determinar a absorção não específica. Cada um desses corretores possui uma eficiência de correção, sendo que o corretor de D_2 possui a limitação de corrigir apenas interferências até o comprimento de onda de aproximadamente 380 nm e não ser muito adequado para correção quando a absorvância em altura excede 0,5. Os corretores Smith-Hieftje e efeito Zeeman possuem uma eficiência bastante parecida, corrigindo até absorvâncias com 1,5 em altura, contudo, o Smith-Hieftje apresenta a desvantagem do desgaste gerado na lâmpada de cátodo oco. Como a técnica de absorção atômica não permite que a absorvância referente ao analito seja medida diretamente, a correção de fundo está baseada na medida da absorção não específica que ocorre próximo a linha espectral, sendo esta subtraída da absorvância total.^{7,34}

O efeito Zeeman, descoberto em 1896, consiste no desdobramento dos níveis de energia eletrônicos dos átomos gerado pela exposição a um campo magnético intenso. A aplicação de um campo magnético intenso proporciona a divisão das linhas espectrais em diferentes componentes. O efeito Zeeman normal, é considerado o padrão de desdobramento mais simples e é observado em transições do tipo singleto. Para elementos que possuem transições do tipo tripleto, o desdobramento gera quatro ou mais componentes, nesses casos, é observado o efeito Zeeman anômalo. Quando considerado o efeito Zeeman normal, são geradas 3 componentes, uma componente

⁷ Loss-Vollebregt, *et al.* Zeeman Atomic Absorption Spectroscopy, Delft University Press, 1980.

³² Welz, B. Atomic Absorption Spectrometry, VHC, 1985.

³⁴ Holler, F. J. *et al.* Princípios de Análise Instrumental, Bookman, 2009.

³⁵ Sturgeon. *Spectrochim. Acta B* 52 (1997) 1451-1457.

³⁶ Kurfurst, U. Solid Sample Analysis, Springer-Verlag, 1998.

principal (π) e duas componentes secundárias (σ^+ e σ^-). A linha central, correspondente a componente π , corresponde ao comprimento de onda original e possui absorvância igual à soma das absorvâncias de σ^+ e σ^- , enquanto as componentes secundárias, possuem comprimentos de onda ligeiramente diferentes da componente π e, conseqüentemente, do comprimento de onda original. Essas componentes sofrem polarização, sendo que a componente π polarizada é perpendicular as componentes σ^+ e σ^- . Frente a um polarizador, essas componentes podem ser separadas, e dessa maneira, o equipamento é capaz de fazer a correção da absorvância não-específica, uma vez que quando a componente π é polarizada, apenas as componentes σ^+ e σ^- serão medidas.^{7,34}

Alguns espectrômetros com correção de fundo por efeito Zeeman permitem que o equipamento seja operado utilizando uma variação no campo magnético, alternando dessa maneira, a força do campo magnético que é aplicado na nuvem atômica durante a medição. Dessa maneira, é possível um aumento da faixa linear e/ou a quantificação de elementos em concentrações mais altas, uma vez que a sensibilidade do equipamento pode ser reduzida com o uso dessa ferramenta.^{37,38} Para a correção de fundo com o campo magnético alternado (modo *2-field*), sucessivas medições são feitas com o campo magnético desligado (onde não existe o desdobramento dos níveis de energia) e com o campo magnético, com máxima intensidade, ativado (gerando as componentes π , σ^+ e σ^-). Quando utilizado o campo magnético no modo *3-field*, são feitas medições sequenciais em três fases diferentes de aplicação do campo magnético, a primeira onde a força do campo magnético é zero, a segunda onde ela é intermediária e na terceira, onde é máxima. A medição com força intermediária é aquela que proporciona a redução de sensibilidade do equipamento, e esta redução será dependente da intensidade do campo magnético intermediário. A redução da sensibilidade ocorre devido as componentes σ^+ e σ^- estarem parcialmente deslocadas do comprimento de onda original.^{37,39}

⁷ Loss-Vollebregt, *et al.* Zeeman Atomic Absorption Spectroscopy, Delft University Press, 1980.

³⁴ Holler, F. J. *et al.* Princípios de Análise Instrumental, Bookman, 2009.

³⁷ Gleisner, *et al.* *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 1663-1678.

³⁸ Loos-Vollebregt. *Spectrochim. Acta* 48 (1993) 1505-1515.

³⁹ Slavin, *et al.* *Crit. Rev. Anal. Chem.* 19 (1988) 95-134.

2.5.2 Amostragem direta e GF AAS

Grande parte das aplicações da técnica de GF AAS tem descrita para amostras líquidas (decompostas), requerendo o analito em solução. Porém, também existe a possibilidade da introdução de amostras sólidas no tubo de grafite, através do uso da amostra em suspensão ou até mesmo pela amostragem direta. Entretanto, a amostragem direta só é possível desde que o equipamento possua uma forma de efetuar a inserção da amostra sólida no tubo de grafite. Atualmente, existem alguns sistemas de amostragem direta, tanto manual quanto automatizado que permitem a pesagem da amostra em uma plataforma de grafite pirolítico que pode ser inserida no tubo e, posteriormente, submetida ao processo de aquecimento.^{32,36}

A análise direta de amostras sólidas permite uma diminuição de erros sistemáticos, os quais geralmente estão associados a perdas e contaminações durante o preparo de amostra. Além disso, a DS-GF AAS possui diversas vantagens, dentre elas podem ser citadas o menor manuseio da amostra, menor risco de contaminação, uso reduzido de reagentes perigosos ou concentrados, além de não requerer diluição das amostras, possibilitando assim, melhores LOD. A análise direta pode ser aplicada para diversas amostras, especialmente quando existe dificuldade na decomposição da mesma (por exemplo, materiais refratários), quando há pouca disponibilidade de amostra e quando os elementos estão em concentrações abaixo do LOQ de outras técnicas de quantificação.^{36,40}

Por outro lado, as primeiras aplicações da DS-GF AAS relatavam algumas desvantagens, como a baixa precisão para amostras heterogêneas, as análises estão limitadas às amostras com baixa concentração dos analitos, e a calibração pode ser uma etapa difícil do procedimento de quantificação. Outro aspecto negativo desta técnica está relacionado com a frequência da análise, uma vez que a GF-AAS é uma técnica monoelementar e cada ciclo de aquecimento pode durar até cerca de 5 min. Contudo, atualmente, as vantagens supracitadas podem ser contornadas através de ferramentas que possibilitam melhor homogeneização da amostras, utilização de um comprimento de onda secundário ou sistemas de correção de fundo que permitem diminuir a sensibilidade do equipamento, calibração a partir de soluções aquosas,

³² Welz, B. *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 1985.

³⁶ Kurfurst, U. *Solid Sample Analysis*, Springer-Verlag, 1998.

⁴⁰ Resano, et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 29 (2014) 2229-2250.

entre outros. Dessa maneira, o uso da DS-GF AAS é uma excelente alternativa para quantificação de elementos em baixas concentrações em amostras complexas, como o caso do petróleo.^{32,36}

Devido à grande versatilidade da técnica de GF AAS, estudos recentes tem empregado fonte de linhas ou fonte contínua e de alta resolução, para a determinação de metais em nível traço em petróleo, utilizando tanto a amostra diretamente ou na forma de emulsão.⁴¹⁻⁴³ Na Tabela 1 estão listados alguns trabalhos envolvendo a utilização da técnica de GF AAS e algumas de suas variações para determinação elementar em amostras de petróleo e derivados.

Apesar das dificuldades relacionadas à determinação de metais alcalinos e alcalino terrosos,³² aliado à complexidade de matrizes como o petróleo, a DS-GF AAS pode ser uma alternativa promissora para a determinação desses analitos em baixas concentrações. Assim, o presente trabalho tem como proposta a quantificação de Ca, K, Mg e Na em amostras de petróleo, visando a aplicação da técnica para petróleos oriundos de diferentes reservatórios, especialmente do pré-sal.

³² Welz, B. *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 1985.

³⁶ Kurfurst, U. *Solid Sample Analysis*, Springer-Verlag, 1998.

⁴¹ Luz, et al. *Talanta* 115 (2013) 409-413.

⁴² Lepri, et al. *Anal. Chim. Acta* 558 (2006) 195-200.

⁴³ Brandao, et al. *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 2249-2253.

Tabela 1. Determinação de metais em petróleo e derivados utilizando GF AAS.

Amostra	Analitos	Técnica de determinação	Observações	Referência
Petróleo	Ca, Mg, Sr e Ba	F AAS e GF AAS	Determinação de Ca, Mg e Sr por F AAS e Ba por GF AAS utilizando emulsão em HNO ₃ 0,2% (v/v) e Triton X-100® como surfactante.	17
Petróleo, gasolina e diesel	Co, Cu, Pb e Se	GF AAS	Determinação simultânea utilizando emulsão das amostras com hexano e Triton X-100® e Pd como modificador.	41
Petróleo	Cu, Fe e V	DS-GF AAS	Determinação utilizando amostragem direta e Pd e Triton X-100® como modificadores.	44
Gasolina e nafta	Cu, Cr e Pb	GF AAS	Determinação de metais após a formação de microemulsão das amostras e utilização de NH ₄ H ₂ PO ₄ e Mg(NO ₃) ₂ como modificadores para Pb.	45
Petróleo	Ni	HR-CS GF AAS	Utilização de emulsão tipo óleo em água usando Triton X-100®	46
Petróleo	Pb	DS-GF AAS e FF AAS	Análise direta de petróleo e análise de emulsão óleo em água, usando Pd e Mg como modificadores.	47
Petróleo	Cr e Fe	HR-CS GF AAS	Determinação simultânea utilizando amostragem direta, monitorando a mesma janela espectral em 357,868 nm para Cr e 358,120 nm para Fe.	48
Petróleo	Co e V	HR-CS GF AAS	Determinação direta e simultânea monitorando o comprimento de onda principal do Co (240,725 nm) e dois secundários do V (240,674 nm e 240,789 nm). Foram utilizados Pd e Triton X-100® como modificadores.	49

¹⁷ Pessoa, et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 27 (2012) 1568-1573.

⁴¹ Luz, et al. *Talanta* 115 (2013) 409-413.

⁴⁴ Brandao, et al. *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 962-969.

⁴⁵ Cunha, et al. *Anal. Chim. Acta* 727 (2012) 34-40.

⁴⁶ Vale, et al. *Microchem. J.* 77 (2004) 131-140.

⁴⁷ Damin, et al. *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 530-536.

⁴⁸ Dittert, et al. *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 537-543.

⁴⁹ Dittert, et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 25 (2010) 590-595.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

A determinação de Ca, K, Mg e Na foi feita em um espectrômetro de absorção atômica equipado com forno de grafite aquecido transversalmente, modelo AAS ZEE nit 60 (Analytik Jena, Jena, Alemanha). O espectrômetro é equipado com sistema de correção de fundo por efeito Zeeman, o qual permite a variação na intensidade do campo magnético entre 0 e 1 T, com resolução de 0,05 T. Para a introdução da amostra no atomizador foi utilizado um sistema manual de amostragem para sólidos modelo SSA 6Z (Analytik Jena). Também foram utilizados tubos de grafite revestidos piroliticamente e plataformas para introdução de amostras sólidas. Para a pesagem das amostras foi utilizada uma microbalança (modelo M2P, Sartorius, Göttingen, Alemanha) com resolução de 0,001 mg e carga máxima de 2 g.

Para fins de comparação, a determinação dos analitos foi feita empregando a técnica de ICP OES. Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (modelo Optima 4300 DV, PerkinElmer, Shelton, EUA), operando com vista axial. Foram avaliados dois sistemas de nebulização para o instrumento de ICP OES: *i*) um nebulizador pneumático do tipo GemCone[®] acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica e *ii*) um nebulizador ultrassônico (modelo U6000AT⁺, CETAC Technologies, Omaha, EUA). A vazão dos gases principal, auxiliar e de nebulização foram de 15, 0,2 e 0,7 L min⁻¹, respectivamente, com potência do gerador de radiofrequência fixada em 1400 W. Para a operação do nebulizador ultrassônico, as temperaturas de aquecimento e condensação foram ajustadas em 140 e -5 °C, respectivamente. As determinações por GF AAS e ICP OES foram feitas utilizando argônio com 99,999% de pureza (White Martins, São Paulo, Brasil).

Para a decomposição das amostras foi empregado um forno de micro-ondas com sistema fechado (modelo Multiwave 3000, Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com 8 frascos de quartzo, com capacidade de 80 mL. A temperatura, pressão e potência máximas de trabalho são 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. Esse sistema permite o monitoramento de potência irradiada, pressão e temperatura em

tempo real durante o ciclo de aquecimento. O resfriamento dos frascos é feito por passagem forçada de ar e pode ser feito nos modos “FAN 1” ($63,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) e “FAN 2” ($126,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

3.2 Reagentes e soluções

A água utilizada foi obtida através de destilação, deionização em coluna de troca iônica e purificação em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA), com resistividade final de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. O ácido nítrico P.A. (65%, $1,4 \text{ kg L}^{-1}$, Merck, Darmstadt, Alemanha) utilizado para decomposição das amostras e preparo de soluções foi destilado em sistema de sub-ebulição (modelo duoPUR 2.01E, Milestone, Bergamo, Itália). Peróxido de hidrogênio 30% (m/m, Merck) também foi utilizado para a decomposição das amostras.

Foram utilizadas soluções de referência monoelementares (Merck) de K, Mg e Na, as quais foram preparadas a partir de seus respectivos sais (KNO_3 , $1000 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$ de K em HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $1000 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ de Mg em HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 , $1000 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$ de Na em HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). A solução estoque de Ca foi preparada de solução Assurance Spex CertPrep (CaCO_3 , 1000 mg L^{-1} de Ca em HNO_3 2%). Também foi utilizada uma solução multielementar (SCP33MS, PlasmaCAL, Quebec, Canadá). Todas as soluções foram preparadas a partir da diluição em HNO_3 5% da solução estoque correspondente.

Para a determinação de carbono residual foi utilizado ácido cítrico (Merck) solubilizado em água e Y (1000 mg L^{-1} em HNO_3 0,2%, Fluka, St. Louis, EUA) como padrão interno.

3.3 Materiais diversos

Os materiais utilizados, como vidrarias, ponteiras e frascos de polipropileno, foram descontaminados com HNO_3 20% (v/v) por 7 dias, sendo posteriormente lavados com água ultrapura. As balanças e os pipetadores foram frequentemente calibrados, empregando para tal, pesos para calibração e comparação entre volume e peso de água, respectivamente.

3.4 Amostras

As amostras investigadas nesse trabalho são provenientes de diversas reservas de petróleo do Brasil e foram doadas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES, Petrobras, Rio de Janeiro/RJ). Foram utilizadas 11 amostras de petróleo para a quantificação de Ca, K, Mg e Na, sendo estas nomeadas aleatoriamente de “1” a “11”. A densidade e o °API foram determinados utilizando um densímetro modelo Density Meter DMA 4500M (Anton Paar). A determinação da viscosidade (dinâmica e cinemática) foi feita utilizando um viscosímetro modelo Stabinger Viscometer SVM 3000 (Anton Paar), de acordo com a norma ASTM D 4052-96.⁵⁰ O teor de água foi determinado com o auxílio de um titulador automático (modelo Titrando 836, Metrohm, Herisau, Suíça), segundo a norma ASTM D 4377-06.⁵¹ A determinação do teor de sedimentos foi feita conforme descrito na norma ASTM D 4807-05.⁵²

Materiais de referência certificado do *National Institute of Standards and Technology* (NIST, Gaithersburg, EUA) foram utilizados para avaliação da exatidão da técnica de DS-GF AAS. Os materiais utilizados foram de coque verde de petróleo (NIST SRM 2718), elementos traço em óleo combustível (NIST SRM 1634c) e elementos em óleo lubrificante (NIST SRM 1084a).

3.5 Procedimentos de decomposição

Para a determinação dos metais por ICP OES, as amostras foram decompostas pelos métodos MAD e MAD-UV. Ambos os procedimentos de decomposição foram feitos com base em trabalhos anteriores visando a decomposição do petróleo para posterior determinação de metais.^{18,53}

3.5.1 Decomposição assistida por micro-ondas

O método MAD foi empregado para 2 amostras (petróleos 10 e 11). Para a decomposição foram utilizados aproximadamente 500 mg de amostra, que foram

¹⁸ Pereira, *et al. Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.

⁵⁰ ASTM 4052-96, 1996 (Reaprovada 2002).

⁵¹ ASTM D 4377-06, 2006.

⁵² ASTM D 4807-05, 2005.

⁵³ Pereira, *et al. Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

pesadas para dentro do frasco de quartzo com o auxílio de uma seringa, seguido da adição de 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} . Em seguida, os frascos foram fechados, fixados no rotor e submetidos ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Programa de aquecimento utilizado no forno de micro-ondas para a decomposição de petróleo por MAD.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo de permanência (min)	Exaustão
1	400	10	10	FAN 1
2	1000	10	10	FAN 1
3*	0	0	20	FAN 2

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s^{-1} , temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar.

* Etapa de resfriamento.

Após o programa de aquecimento, os digeridos foram coletados e avolumados a 25 mL com água ultrapura. Os frascos de quartzo e suas respectivas tampas foram descontaminados após cada ciclo de decomposição com 6 mL de HNO_3 concentrado. Para a descontaminação, o programa de aquecimento do forno de micro-ondas foi de 10 min a 1000 W e 20 min a 0 W (resfriamento). Após resfriamento, os frascos e tampas foram lavados com água ultrapura e secos.

3.5.2 Decomposição assistida por micro-ondas e ultravioleta

O método MAD-UV foi utilizado como método de comparação, onde foi feita a decomposição de 5 amostras (petróleos 4, 5, 6, 8 e 11). Para a decomposição das amostras por MAD-UV, além do sistema utilizado para MAD, foram utilizadas lâmpadas contendo vapor de Cd em baixa pressão e preenchidas com argônio. A lâmpada foi posicionada dentro do frasco de quartzo juntamente com dois discos de PTFE, um colocado na base da lâmpada (anel de base) e outro na parte superior da lâmpada (espaçador). Ambos os discos possuem função de evitar o contato direto entre a lâmpada e o frasco de quartzo, e também de posicionar a lâmpada corretamente no centro do frasco, evitando que a parte superior colida com a parede do tudo de quartzo.

Antes do início do procedimento de decomposição, o anel de PTFE da base foi inserido dentro do frasco de quartzo, as amostras de petróleo foram então pesadas (cerca de 350 mg) diretamente dentro dos frascos de quartzo. Posteriormente, a

lâmpada contendo o espaçador de PTFE foi inserida no frasco. Para a decomposição foram adicionados 5,2 mL de HNO₃ concentrado, 6 mL de H₂O₂ (30% v/v) e 3,8 mL de H₂O, perfazendo o volume total de 15 mL, e concentração de HNO₃ de 5 mol L⁻¹. As amostras foram decompostas seguindo o programa descrito na Tabela 3, porém, sendo a temperatura limite fixada em 200 °C e utilizando o sistema de refrigeração no modo “FAN 2” durante todo o programa de aquecimento, conforme instruções do fabricante.

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado no forno de micro-ondas para a decomposição de petróleo por MAD-UV.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo de permanência (min)	Exaustão
1	400	10	10	FAN 2
2	900	10	10	FAN 2
3*	0	0	20	FAN 2

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s⁻¹, temperatura máxima: 200 °C e pressão máxima: 80 bar.

* Etapa de resfriamento.

Ao final do programa de aquecimento, os digeridos foram coletados e avolumados a 25 mL com água ultrapura. Os frascos de quartzo foram descontaminados, conforme descrito para o método MAD. Entretanto, para evitar o desgaste das lâmpadas, elas foram descontaminadas pela imersão em um béquer contendo HNO₃ concentrado, o qual foi aquecido a 130 °C por 20 min em chapa de aquecimento. Após resfriamento, as lâmpadas foram lavadas com água ultrapura e secas.

3.6 Determinação de Ca, K, Mg e Na por DS-GF AAS

Os principais parâmetros instrumentais empregados para a determinação de Ca, K, Mg e Na nas amostras de petróleo estão mostrados na Tabela 4. As medições foram feitas utilizando *i*) campo magnético no modo *2-field* (intensidade de 0,8 T), que proporciona melhor sensibilidade; e *ii*) campo magnético variável no modo *3-field dynamic*, que proporciona redução da sensibilidade através da variação na intensidade do campo magnético. O modo *2-field* foi utilizado para os ensaios envolvendo a determinação de K, Na (quando usado o comprimento de onda secundário 330,3 nm) e Mg. Para Ca e Na, o modo *3-field dynamic* foi empregado em

dois níveis de intensidade, o campo magnético de alta sensibilidade (0,8 T), e o campo magnético de baixa sensibilidade (de 0 a 0,4 T para Ca e de 0 a 0,6 T para Ca e Na). Para Ca foi necessária a investigação utilizando mais de uma condição de campo magnético devido a variabilidade de concentração desse elemento nas amostras, além da estreita faixa linear obtida em cada uma das condições.

Tabela 4. Parâmetros para a determinação de Ca, K, Mg e Na em petróleo por DS-GF AAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda espectral (nm)	Corrente da lâmpada de cátodo (mA)	Intensidade do campo magnético (T)
Ca	422,7	1,2	3,5	0,6 - 0,8
	422,7	1,2	3,5	0,4 - 0,8
K	766,5	1,2	4	0,8
Mg	285,2	0,8	2	0,8
	202,6*	0,8	2	0,8
Na	589,0	0,5	3	0,6 - 0,8
	330,3*	0,5	3	0,8

* Comprimento de onda secundário

Diariamente, antes do início das medições, o tubo de grafite foi submetido ao programa de formatação do próprio equipamento, com a finalidade de promover um condicionamento térmico. A limpeza do tubo e da plataforma de grafite foi feita utilizando sucessivos ciclos de aquecimento, até proporcionar brancos com absorvância integrada desprezível (valores não descritos e dependentes da sensibilidade empregada para cada elemento).

A fim de investigar o comportamento da amostra em função da temperatura e ajustar condições experimentais adequadas, foi feito um estudo quanto à perda de massa da amostra frente ao aquecimento, principalmente durante a etapa de pirólise. Para esse estudo foram pesados na plataforma aproximadamente 5 mg da amostra 11 e a plataforma contendo a amostra foi submetida a um ciclo de aquecimento constituído de uma etapa de secagem (rampa de 4 °C s⁻¹ até 120 °C, permanecendo em 120 °C por 120 s), seguido de uma etapa de pirólise (rampa de 5 °C s⁻¹ até determinada temperatura, permanecendo nesta temperatura por 200 s), sem etapa de atomização. Após o resfriamento, sem a remoção do material residual, a plataforma foi novamente pesada e introduzida novamente no tubo de grafite, sendo submetida

a um novo ciclo de aquecimento, porém com aumento crescente da temperatura de pirólise (de 200 a 950 °C). O resultado foi representado considerando a massa relativa, sendo a massa inicial considerada como 100%.

Para a escolha das condições experimentais adequadas, foram feitas curvas de pirólise e atomização para cada um dos elementos estudados, tanto para solução de referência aquosa quanto para amostra. De maneira a permitir melhor comparação entre os resultados obtidos para amostra e solução de referência, as absorvâncias integradas obtidas para as amostras foram normalizadas para 1 mg de amostra. Na Tabela 5, estão mostrados os programas de aquecimento utilizados para a determinação de Ca, K, Mg e Na por DS-GF AAS.

As curvas de calibração foram construídas através da adição de volumes crescentes de soluções de referência, com concentração conhecida e adequada para cada elemento. Para isso, as soluções foram pipetadas diretamente na plataforma de grafite e os volumes utilizados das soluções foram entre 0,5 a 40 µL. As curvas de calibração foram obtidas através da medida da absorvância integrada nessas condições. A determinação de Ca, K, Mg e Na em amostras de petróleo foi feita mediante a pesagem de massas entre 0,13 e 6 mg de amostra diretamente na plataforma. Para cada amostra foram feitas ao menos 5 medições para cada analito, sendo respeitadas massas de amostra que possuíam absorvância integrada compreendida na faixa linear da curva de calibração.

A avaliação dos brancos foi feita simulando o procedimento de quantificação da amostra, porém, com a plataforma vazia. Para isso, foram simulados os procedimentos de transporte até a balança, pesagem, colocação da plataforma no tubo de grafite e obtenção do valor de absorvância. Os limites de detecção e de quantificação foram calculados considerando a quantidade máxima de amostra que poderia ser introduzida na plataforma de grafite (desde que a absorvância integrada obtida estivesse dentro da faixa linear) e segundo recomendação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), utilizando a concentração e o desvio padrão de 10 medições do branco (3σ e 10σ).

Todos os dados obtidos foram avaliados estatisticamente utilizando o programa InStat, versão 3.0 (Microsoft Corporation). O teste *t-student* foi utilizado quando comparadas duas médias e a análise de variância (ANOVA) quando três ou mais valores foram comparados. Todos os resultados foram apresentados considerando um nível de confiança de 95%.

Tabela 5. Programas de aquecimento usados para a determinação de Ca, K, Mg e Na em petróleo.

Etapa	Elemento			
	Ca	K	Mg	Na
<i>Secagem</i>				
Temperatura (°C)	120	120	120	120
Rampa (°C s ⁻¹)	4	4	4	4
Tempo (s)	120	120	120	120
Vazão de Ar (L min ⁻¹)	2,0	2,0	2,0	2,0
<i>Pirólise</i>				
Temperatura (°C)	1400	800	1200	900
Rampa (°C s ⁻¹)	30	30	30	10
Tempo (s)	50	100	100	100
Vazão de Ar (L min ⁻¹)	2,0	2,0	2,0	2,0
<i>Atomização</i>				
Temperatura (°C)	2600	1800	1900	1700
Rampa (°C s ⁻¹)	3000	3000	3000	3000
Tempo de integração (s)	10	10	10	10
Vazão de Ar (L min ⁻¹)	0,0*	0,0	0,0**	0,0
<i>Limpeza</i>				
Temperatura (°C)	-	2400	2400	2400
Rampa (°C s ⁻¹)	-	3000	3000	3000
Tempo (s)	-	4	4	4
Vazão de Ar (L min ⁻¹)	-	2,0	2,0	2,0

* Vazão de Ar de 2,0 L min⁻¹ em 422,7 nm e campo magnético no modo 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T)

** Vazão de Ar de 2,0 L min⁻¹ em 202,6 nm e campo magnético no modo 3-field dynamic (0,3 - 0,8 T)

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização das amostras de petróleo

Devido à pouca quantidade disponível para a maioria das amostras, a caracterização completa dos petróleos foi feita somente para os petróleos 9, 10 e 11. Os parâmetros determinados foram °API, densidade, viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática, teor de sedimento e teor de água. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Características dos petróleos 9, 10 e 11.

Parâmetro	Petróleo 9	Petróleo 10	Petróleo 11
°API	20,9	24,2	28,0
Densidade (g cm ⁻³)	0,9269	0,9018	0,8795
Viscosidade dinâmica (mPa s)	761,09	57,605	25,534
Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹)	723,37	63,912	29,046
Teor de sedimento (%)	0,0300 ± 0,0006	0,0140 ± 0,0001	0,0085 ± 0,0006
Teor de água (%)	0,31 ± 0,01	0,16 ± 0,05	0,16 ± 0,05

4.2 Decomposição das amostras de petróleo

4.2.1 Decomposição assistida por micro-ondas

Com o propósito de possibilitar a determinação de metais (Ca, K, Mg e Na) em petróleo, foi investigada a decomposição de algumas amostras por MAD. O procedimento utilizado para a decomposição das amostras (item 3.5.1) foi feito com base em trabalhos descritos na literatura.^{18,53}

Para a avaliação da MAD, foram decompostos, aproximadamente, cerca de 500 mg dos petróleos 10 e 11, utilizando 6 mL de HNO₃ concentrado. Após a pesagem

¹⁸ Pereira, et al. *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.

⁵³ Pereira, et al. *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

das amostras diretamente nos frascos de quartzo, foi adicionado HNO_3 e as amostras ficaram em repouso por 30 min antes de serem submetidas ao programa de aquecimento. Esse tempo de repouso foi utilizado tendo em vista que poderia ocorrer a reação rápida entre a fração mais volátil com o ácido concentrado. Durante o programa de aquecimento, quando a taxa de aumento de pressão ($0,8 \text{ bar s}^{-1}$) foi excedida ou quando a pressão atingiu 80 bar, ocorreu uma redução da potência irradiada até o final do programa de aquecimento. A temperatura máxima atingida pelo sistema foi de $206 \text{ }^\circ\text{C}$.

Depois de finalizado o programa de decomposição, ao abrir os frascos que continham o petróleo 10, notou-se que as tampas de PTFE ficaram danificadas. Para essa amostra também foi possível observar a presença de resíduo no digerido final, conforme mostrado na Figura 1. A decomposição do petróleo 11 não apresentou o mesmo comportamento que o petróleo 10, ou seja, sem danos às tampas e sem resíduos ao final da decomposição. Isso pode estar relacionado com as características do petróleo, como fração volátil e composição.

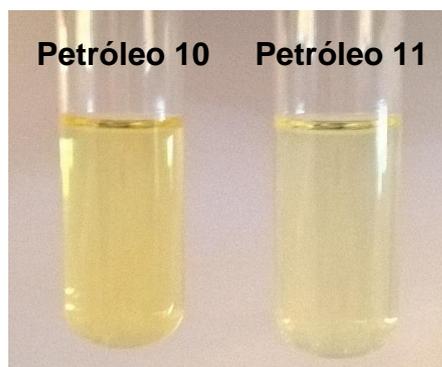


Figura 1. Aspecto das soluções obtidas para os petróleos 10 e 11 após decomposição por MAD utilizando 500 mg de amostra e 6 mL de HNO_3 concentrado.

Como pode ser observado na Figura 1, as amostras decompostas ficaram com aspecto amarelado, indicando uma decomposição ineficiente/incompleta. Para avaliar a eficiência, foi determinado o teor de carbono residual (RCC) nos digeridos.⁵⁴ Os valores de RCC foram de 9,8 e 8,7 mg de C por 100 mg de amostra para os petróleos 10 e 11, respectivamente. Para o cálculo do RCC foi considerado que cerca de 85% da composição do petróleo seja de carbono. Assim, mesmo com a coloração das amostras decompostas e com resíduos nos digeridos, os valores de RCC podem ser

⁵⁴ Bizzi, et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 29 (2014) 332-338.

considerados adequados, caracterizando uma decomposição que foi eficiente e livre de interferências causadas pelo carbono residual,⁵⁵ quando considerada a determinação de Ca, K, Mg e Na por ICP OES.

4.2.2 Decomposição assistida por micro-ondas e ultravioleta

O método MAD-UV foi utilizado para a decomposição de 5 amostras de petróleo (4, 5, 6, 8 e 11). Esse método de preparo de amostra requer que sejam consideradas algumas recomendações do fabricante, tais como o uso de refrigeração no modo “FAN 2” durante todo o programa de aquecimento e a limitação da temperatura em 200 °C (temperatura inferior ao limite utilizado para MAD - 280 °C). Devido ao uso das lâmpadas UV de Cd e dos discos de PTFE para suportar as lâmpadas dentro do frasco, foi necessário que as amostras fossem inseridas no frasco sem alterar o posicionamento desse dispositivo. Dessa forma, o anel de PTFE da base foi colocado no frasco, seguido da pesagem de cerca de 350 mg da amostra (com o auxílio de uma seringa) e inserção da lâmpada com o espaçador. Para a decomposição foi utilizada uma mistura com 5,2 mL de HNO₃ concentrado, 6 mL de H₂O₂ (30% v/v) e 3,8 mL de H₂O, perfazendo o volume total de 15 mL, e concentração de HNO₃ de 5 mol L⁻¹.

Durante o programa de aquecimento, quando a temperatura atingiu 200 °C, ocorreu uma redução da potência irradiada até o final do programa de aquecimento. Quando as amostras foram decompostas por MAD, ocorria a redução da potência irradiada em função da pressão, a qual atingia o limite de 80 bar. Para a decomposição por MAD-UV, foi utilizada uma temperatura limitante menor do que quando utilizada a MAD, em função de preservar o material dos frascos e tampas. A máxima pressão atingida foi de cerca de 78 bar, quando a amostra 6 foi decomposta. Para uma das replicatas dessa amostra, ao abrir o frasco no final do programa de decomposição, foi observado que o espaçador de PTFE havia sido danificado. Devido a isso, a solução ficou com aspecto leitoso e não foi coletada para análise. O aspecto dos digeridos para diferentes amostras pode ser observado na Figura 2.

⁵⁵ Grindlay, *et al. Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 234-243.

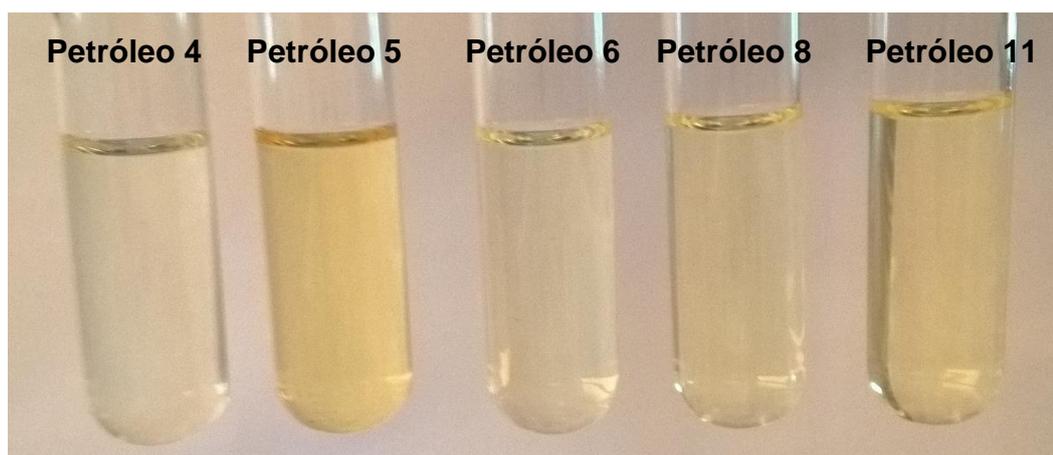


Figura 2. Aspecto das soluções obtidas para os petróleos 4, 5, 6, 8 e 11 após decomposição por MAD-UV utilizando 350 mg de amostra.

Os valores de RCC estão mostrados na Tabela 7, e foram calculados como descrito para o MAD. Com base nesses valores, é possível observar que o uso radiação UV em conjunto com a radiação micro-ondas não proporcionou melhora na eficiência da decomposição das amostras estudadas quando comparada com a MAD. Isso pode ser justificado pela menor temperatura atingida pelo sistema durante a decomposição e também devido a diluição do HNO_3 quando utilizado juntamente com o H_2O_2 e a H_2O .

Tabela 7. Valores de RCC (expresso em mg de C por 100 mg de amostra) após decomposição por MAD-UV utilizando 350 mg de amostra (média \pm SD, n = 3).

Amostra	RCC, mg de C/100 mg de amostra
Petróleo 4	20,1 \pm 2,1
Petróleo 5	17,9 \pm 1,7
Petróleo 6	18,6 \pm 3,8
Petróleo 8	14,4 \pm 0,7
Petróleo 11	17,9 \pm 7,9

4.2.3 Determinação de metais por ICP OES após decomposição por MAD e MAD-UV

Após a decomposição das amostras por MAD e MAD-UV, foi feita a determinação de Ca, K, Mg e Na por ICP OES *)* com nebulização pneumática (PN) e

câmara de nebulização ciclônica e *ii*) com nebulização ultrassônica. O nebulizador ultrassônico foi utilizado na tentativa de melhorar os LODs para esses elementos. A fim de avaliar interferências, todas as amostras foram diluídas previamente à análise. Para a determinação de Ca, K, Mg e Na, foram utilizados os comprimentos de onda 317,933, 766,490, 285,213 e 589,592 nm, respectivamente. Na Tabela 8 são mostrados os resultados utilizando as duas formas de nebulização.

Como pode ser observado na Tabela 8, utilizando PN-ICP OES ou USN-ICP OES, foi possível quantificar apenas Mg em 2 amostras (petróleos 5 e 8 quando decompostos por MAD-UV e determinados por PN-ICP OES), K em 1 amostra (petróleo 10 quando decomposto por MAD e determinado por PN-ICP OES) e Na em 2 amostras (petróleos 10 e 11 quando decompostos por MAD e determinado por USN-ICP OES). Esse fato provavelmente está relacionado aos altos LOQs obtidos para ambos os métodos. O uso de MAD-UV gerou valores de LOQs maiores que os valores obtidos para MAD para todos os elementos em ambas as condições de medição. Isso pode estar relacionado à menor massa utilizada para MAD-UV (cerca de 25% a menos do que para MAD) assim como contaminação oriunda dos brancos. Os valores dos brancos da MAD-UV podem ter sido mais elevados devido ao uso de H₂O₂, principalmente no caso de Na, onde os valores de concentração dos brancos foram aproximadamente 150 vezes maiores do que usando MAD. Outros fatores que podem ter contribuído para contaminação, quando utilizada a MAD-UV, são o maior manuseio e a necessidade da utilização das peças de PTFE e das lâmpadas. Altos valores dos brancos refletem em altos valores de LOD e LOQ, uma vez que essas concentrações e o desvio entre a média das determinações é considerado para o cálculo, conforme descrito no item 3.6.

Tabela 8. Resultados para determinação de Ca, K, Mg e Na em petróleo após decomposição por MAD e MAD-UV. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média \pm SD, n = 3).

Método de decomposição	Amostra	PN-ICP OES				USN-ICP OES			
		Ca	K	Mg	Na	Ca	K	Mg	Na
MAD-UV	Petróleo 4	< 34	< 3,0	< 1,3	< 302	< 41	< 2,1	< 9,2	< 131
	Petróleo 5	< 34	< 3,0	2,80 \pm 0,18	< 302	< 41	< 2,1	< 9,2	< 131
	Petróleo 6	< 34	< 3,0	< 1,3	< 302	< 41	< 2,1	< 9,2	< 131
	Petróleo 8	< 34	< 3,0	1,52 \pm 0,17	< 302	< 41	< 2,1	< 9,2	< 131
	Petróleo 11	< 34	< 3,0	< 1,3	< 302	< 41	< 2,1	< 9,2	< 131
MAD	Petróleo 10	< 25	0,612 \pm 0,348	< 0,31	< 2,0	< 10	< 1,3	< 0,29	1,68 \pm 1,06
	Petróleo 11	< 25	< 0,18	< 0,31	< 2,0	< 10	< 1,3	< 0,29	1,98 \pm 0,52

4.3 Determinação de elementos traço em petróleo por DS-GF AAS

Inicialmente, foram feitos ensaios para obtenção das condições experimentais a serem utilizadas para a amostragem direta do petróleo. Para tanto, foi fixado o programa de aquecimento da etapa de secagem da amostra, para que não houvesse perda por projeção de amostra. Após a definição do programa de secagem, foram feitos ensaios para avaliar a perda de massa de amostra durante a etapa de pirólise, a fim de verificar o comportamento térmico da amostra.

As curvas de pirólise e atomização foram confeccionadas tanto com solução de referência dos analitos, quanto com a amostra. Devido à dificuldade em pesar a mesma massa de amostra para cada medida, os valores de absorvância integrada foram normalizados para 1 mg, sendo, nesse caso, a absorvância integrada expressa em $s\ mg^{-1}$.

Após definidas as temperaturas adequadas de pirólise e atomização, foi avaliada a faixa linear para a quantificação de cada analito. Em DS-GF AAS, o ideal para a quantificação das amostras é que seja empregada uma curva de calibração usando solução de referência, porém é necessário que o analito tenha o mesmo comportamento térmico nas amostras e na solução de referência. Tendo em vista que o corretor de fundo baseado no efeito Zeeman permite a redução da sensibilidade do espectrômetro e as amostras possuem concentrações discrepantes entre si, para alguns elementos foi necessário fazer uso dessa ferramenta para a quantificação nas amostras e material de referência. O único elemento em que não houve a necessidade do uso desta ferramenta foi o K. Portanto, foram feitas curvas de calibração para quantificação dos analitos empregando as condições de sensibilidade avaliadas e necessárias para o nível de concentração de cada analito nas diferentes amostras.

Por fim, foi feita a investigação de massa de amostra que poderia ser utilizada para a quantificação. Além da limitação física imposta pelo tamanho da plataforma, também é necessário saber qual a massa ideal a ser usada para as medidas devido às possíveis interferências causadas pela matriz na quantificação do analito. O uso de massas muito pequenas (inferiores a 0,5 mg) pode comprometer a representatividade da alíquota amostrada, podendo gerar altos valores de RSD. É importante destacar que massas de até 15 mg podem ser pesadas na plataforma. Contudo, o uso de elevadas massas de amostra, além de afetar a reprodutibilidade, pode gerar supressão do sinal analítico e elevado sinal de fundo. Assim, a avaliação

da massa de amostra a ser utilizada torna-se necessária para evitar que sejam gerados valores sub ou superestimados da concentração do analito. Logo, para a quantificação das amostras, foram utilizadas massas que permitissem a medição adequada da concentração do analito, dentro da faixa linear de calibração do instrumento.

4.3.1 Avaliação da perda de massa de petróleo

Com o propósito de investigar o comportamento térmico da amostra e qual temperatura possibilitaria uma perda de massa significativa da matriz, minimizando possíveis interferências, foi feita a avaliação da perda massa de amostra em função da temperatura. Essa avaliação auxilia na escolha mais adequada da temperatura de pirólise, uma vez que essa etapa tem como propósito a eliminação de interferências oriundas da matriz.

Inicialmente, foi pesada na plataforma uma massa de, aproximadamente, cerca de 5 mg do petróleo 11 (escolhido aleatoriamente), sendo essa alíquota submetida a ciclos de aquecimento, conforme descrito no item 3.6. Na Figura 3 é mostrado o perfil na perda de massa de petróleo com o incremento de temperatura, sendo o resultado representado como massa residual, considerando a massa inicial como 100%.

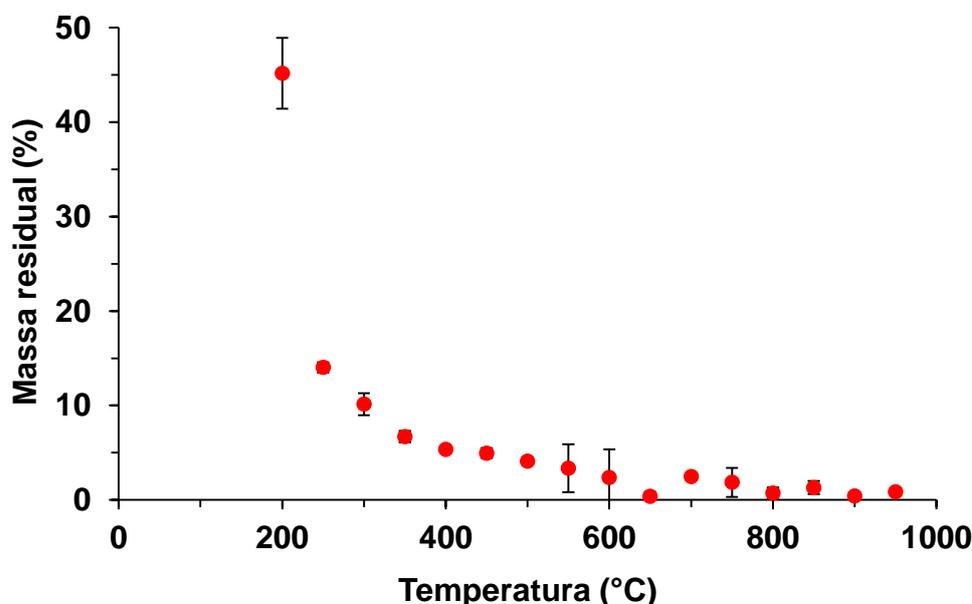


Figura 3. Avaliação da massa residual de petróleo em função do aumento da temperatura na etapa de pirólise. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 3$).

É possível observar que na primeira temperatura avaliada (200 °C), cerca de metade da massa de amostra é eliminada. Em temperaturas entre 400 e 600 °C, foi verificada a liberação de uma fumaça de coloração escura do interior do tubo, sendo que essa cessava após cerca de 30 s. Este comportamento pode justificar o fato de quando utilizadas temperaturas de pirólise entre 400 e 600 °C para obtenção das curvas de pirólise com a amostra, por vezes, o equipamento não efetuou a medição devido à presença de fumaça durante a etapa de “autozero”. Porém, este comportamento é bastante dependente da massa de amostra utilizada, além de não ser observado para as curvas de pirólise utilizando solução de referência. Com base nesse experimento, é possível afirmar que temperaturas de pirólise abaixo de 700 °C não são adequadas para este petróleo e que o tempo de pirólise deveria ser superior a 30 s, para garantir a máxima volatilização da matriz durante essa etapa, independente da massa de petróleo utilizada.

4.3.2 Determinação de Ca em petróleo por DS-GF AAS

4.3.2.1 Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para Ca

As curvas de pirólise e atomização para Ca foram feitas monitorando o comprimento de onda de 422,7 nm e o corretor de fundo por efeito Zeeman foi usado no modo *3-field dynamic*, para essa avaliação com intensidades de 0,6 e 0,8 T. Esta ferramenta de alteração de sensibilidade do espectrômetro foi necessária em função elevada sensibilidade da técnica de GF AAS para Ca, além da variada concentração de Ca nas amostras. A solução de referência de Ca utilizada foi obtida pela diluição uma solução estoque para a concentração desejada, correspondendo a uma massa absoluta de 0,5 ng de Ca. O petróleo 11 foi escolhido arbitrariamente para avaliação das curvas de pirólise e atomização. A massa de amostra utilizada foi de $0,726 \pm 0,084$ mg. As curvas de pirólise e atomização para Ca utilizando amostra e solução de referência estão mostradas na Figura 4. Como os valores de RSD para as medidas foram baixos, os ensaios foram feitos em duplicata.

A pirólise foi avaliada entre 400 e 2000 °C para solução de referência e entre 600 e 1900 °C para amostra e com temperatura de atomização fixada em 2500 °C. A taxa de aquecimento para a pirólise foi de 30 °C s^{-1} , e tempo de pirólise de 100 s. Cabe destacar que com o uso de temperaturas de pirólise superiores a 900 °C, o

equipamento informou a ocorrência de *stress* térmico, de modo que foi necessária a redução do tempo de pirólise para cada incremento de temperatura acima de 900 °C.

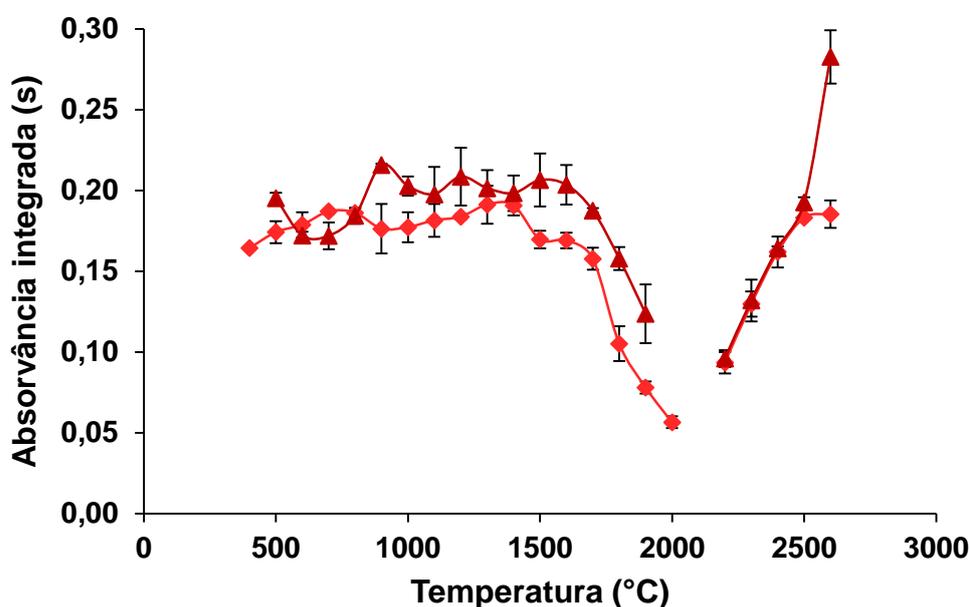


Figura 4. Curvas de pirólise e atomização para Ca: (▲) petróleo ($0,726 \pm 0,084$ mg); (◆) solução de referência (0,5 ng de Ca). Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 2$).

Como pode ser observado na Figura 4, na curva de pirólise para solução de referência, a absorvância integrada se manteve constante até 1400 °C, sofrendo um decréscimo a partir de 1500 °C. Na curva de pirólise para a amostra, houve grande variação nos valores de absorvância entre 500 e 800 °C, mas a partir de 900 até 1700 °C os valores permaneceram constantes, sem diferença significativa (ANOVA, $p < 0,05$). Entretanto, a partir de 1700 °C foi observado um decréscimo nos valores de absorvância integrada.

A determinação de Ca requer elevadas temperaturas de atomização devido a formação de compostos refratários como carbetos e óxidos.⁵⁶ Dessa forma, foi feita a avaliação da atomização entre 2200 e 2600 °C para solução de referência e para amostra, ambas com temperatura de pirólise fixada em 1400 °C. Nas curvas de atomização, os sinais analíticos para solução de referência (Figura 5A) e amostra não foram totalmente integrados até 2300 °C, sendo que retornaram à linha base somente a partir de 2400 °C (Figura 5B). Foi observado um aumento constante nos valores de

⁵⁶ Volynsky. *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 1607-1644.

absorvância integrada com o aumento da temperatura. Porém, para a amostra, foi observada diferença entre as temperaturas de 2500 e 2600 °C. O aspecto da curva de atomização para petróleo pode ser uma evidência de que a temperatura de 2600 °C não seja suficiente para a completa atomização do Ca na amostra, pois devido a provável formação de compostos refratários, parte do analito pode ficar retida na plataforma. Por outro lado, para solução de referência, não foi observada diferença significativa entre os valores obtidos em 2500 e 2600 °C (teste *t-student*, $p < 0,05$). Assumindo uma condição de compromisso que fosse adequada para amostra e solução de referência, as temperaturas de pirólise e atomização foram fixadas em 1400 e 2600 °C, respectivamente.

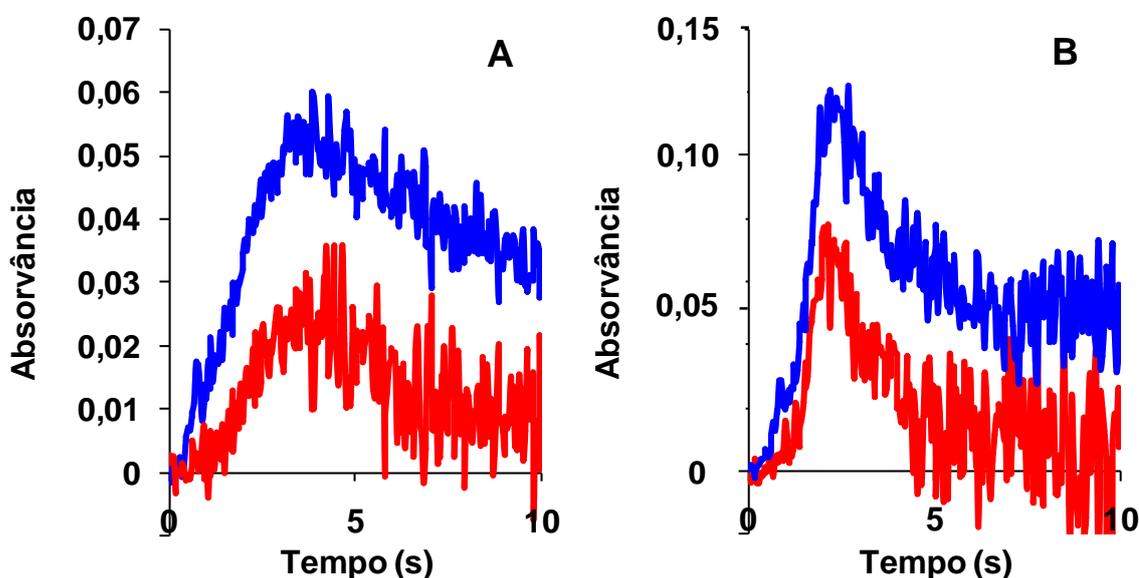


Figura 5. Perfil dos sinais para Ca (—) e BG (—) para solução de referência durante a curva de atomização para Ca. (A) $T_p = 1400$ °C e $T_a = 2300$ °C (B) $T_p = 1400$ °C e $T_a = 2600$ °C.

4.3.2.2 Avaliação da faixa linear e redução de sensibilidade do espectrômetro para determinação de Ca

A determinação de Ca por GF AAS é caracterizada pela elevada sensibilidade, com massa característica (m_0) de 0,8 pg. Por outro lado, a determinação de Ca é suscetível à contaminação e esse elemento é bastante refratário, necessitando de altas temperaturas de atomização.³² Devido a essas características, somadas à alta

³² Welz, B. Atomic Absorption Spectrometry, VHC, 1985.

concentração de Ca no petróleo, a condição de maior sensibilidade do espectrômetro não pode ser utilizada. Assim, foram investigadas diferentes condições (alteração da sensibilidade) para possibilitar a quantificação de Ca em todas as amostras.

Para a redução de sensibilidade na técnica de GF AAS, podem ser usadas (preferencialmente, nesta ordem) variações na intensidade do campo magnético, escolha de outro comprimento de onda de absorção ou uso de vazão de gás inerte na etapa de atomização. No caso do Ca, o comprimento de onda principal é 422,7 nm e o comprimento de onda secundário é 239,9 nm, o qual possui cerca de 0,05% de sensibilidade em relação a principal. Dessa forma, a redução de sensibilidade seria excessiva, impossibilitando a quantificação de Ca nas amostras. Considerando os fatos descritos acima, a possibilidade de alteração da intensidade do campo magnético torna-se útil para uma redução na sensibilidade do instrumento que viabilize a quantificação de Ca nas amostras.

Primeiramente, o comprimento de onda 422,7 nm e o campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T) foram utilizados para a quantificação. Nessa condição a curva de calibração foi linear entre 0,5 e 6 ng de Ca, como mostrado na Figura 6, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,997. Para concentrações superiores a 6 ng de Ca, o sinal não foi completamente integrado em 10 s, prejudicando a exatidão do resultado. O valor de m_0 para as medidas feitas a partir da curva de calibração com a solução de referência foi de $23,1 \pm 0,2$ pg, correspondendo a redução de sensibilidade do espectrômetro em cerca de 20 vezes. Essa condição proporcionou a quantificação de dois petróleos (1 e 11) e de dois CRMs (NIST 1084a e NIST 1634c).

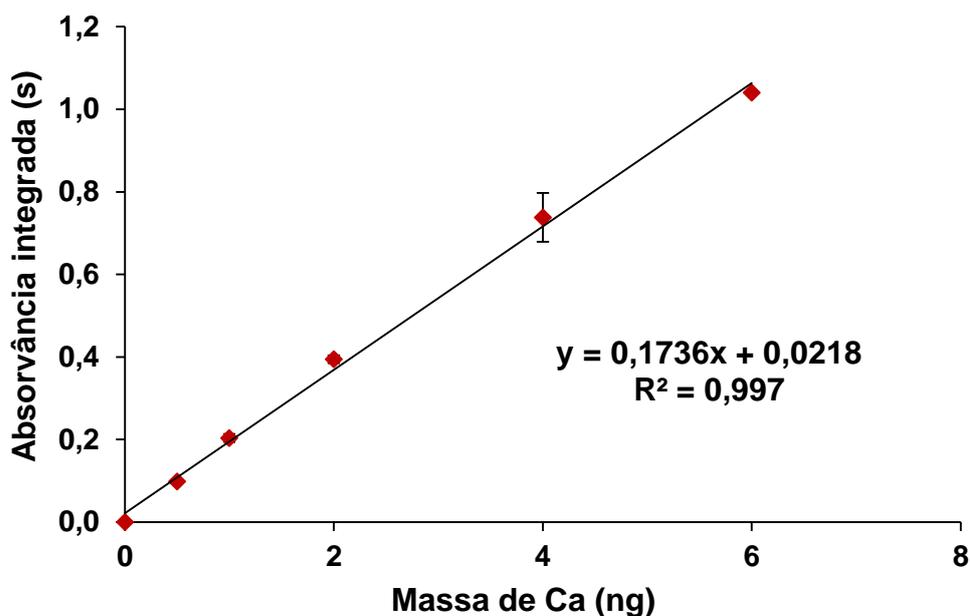


Figura 6. Curva de calibração com solução de referência para Ca. $T_p = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 2600\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 422,7 nm, campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T), $m_0 = 23,1 \pm 0,2\text{ pg}$.

Como para dois petróleos (3 e 10) a concentração de Ca foi inferior ao LOQ empregando o comprimento de onda 422,7 nm e campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T), foi necessária a utilização de uma condição de maior sensibilidade. Para isso, foi investigada a alteração na intensidade do campo magnético (0,4 - 0,8 T) no modo *3-field dynamic*. Aplicando estas condições, a faixa linear foi de 0,125 a 1,5 ng, com R^2 igual a 0,997 (Figura 7). Cabe salientar que a sensibilidade foi reduzida cerca de 6 vezes e a m_0 foi de $4,8 \pm 0,5\text{ pg}$.

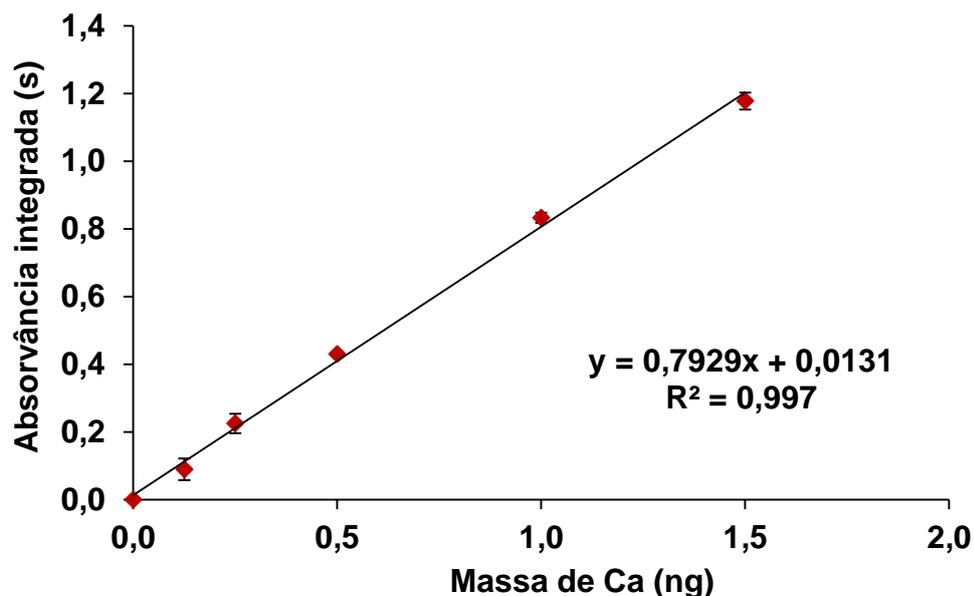


Figura 7. Curva de calibração com solução de referência para Ca. $T_p = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 2600\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda $422,7\text{ nm}$, campo magnético no modo *3-field dynamic* ($0,4 - 0,8\text{ T}$), $m_0 = 4,8 \pm 0,5\text{ pg}$.

Para as demais amostras (petróleos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9), foi necessário o uso de uma condição com redução ainda maior de sensibilidade. Cabe destacar que mesmo com a alteração na intensidade do campo magnético não houve redução adequada da sensibilidade, necessitando o uso de vazão de Ar na etapa de atomização. Dessa forma, foi utilizado a vazão máxima de Ar permitido pelo equipamento ($2,0\text{ L min}^{-1}$), juntamente com campo magnético variável no modo *3-field dynamic* ($0,6 - 0,8\text{ T}$). Conforme mostrado na Figura 8, a curva de calibração foi linear entre $1,25$ a 10 ng de Ca, com R^2 igual a $0,999$. Os sinais acima de 15 ng estão fora da faixa linear e não foram considerados para quantificação. Através do valor de m_0 ($71,8 \pm 5,3\text{ pg}$), foi possível calcular que a sensibilidade foi reduzida cerca de 90 vezes em relação a condição de maior sensibilidade.

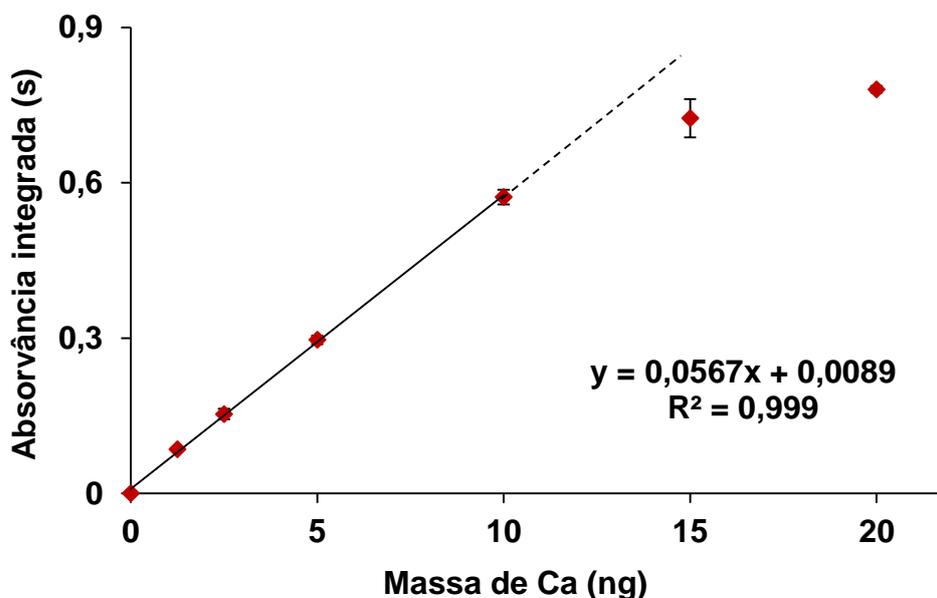


Figura 8. Curva de calibração com solução de referência para Ca. $T_p = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 2600\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 422,7 nm, campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T), uso de vazão de Ar na atomização ($2,0\text{ L min}^{-1}$), $m_0 = 71,8 \pm 5,3\text{ }\mu\text{g}$.

4.3.2.3 Avaliação da influência da massa de amostra para determinação de Ca

Com a definição das faixas lineares para cada condição de medida, foi feita a avaliação da quantidade de amostra que poderia ser introduzida no tubo de grafite para a quantificação de Ca. Foi utilizado o programa de aquecimento definido anteriormente (Tabela 5) e o comprimento de onda 422,7 nm.

Inicialmente, foi avaliada a condição utilizando o campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T), com o petróleo 11 e utilizando a faixa de calibração entre 0,5 e 6 ng. As massas de petróleo foram avaliadas entre 0,17 e 2,5 mg, prevendo que a concentração de Ca estivesse compreendida na faixa linear. Para as 25 replicatas quantificadas, a concentração de Ca foi de $0,831 \pm 0,130\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$, com RSD de 16%. A avaliação da faixa de massa adequada foi feita através do gráfico da variação da concentração de Ca em função da variação da massa de amostra, como mostrado na Figura 9. Para melhor compreensão do comportamento do analito frente à variação de massa, foi calculada a média da concentração (em intervalos de 0,5 mg), assim como a dispersão em torno dessa média. Também foi adicionado um eixo secundário (oposto ao eixo das ordenadas), onde é mostrado o RSD das medidas nos intervalos de massa.

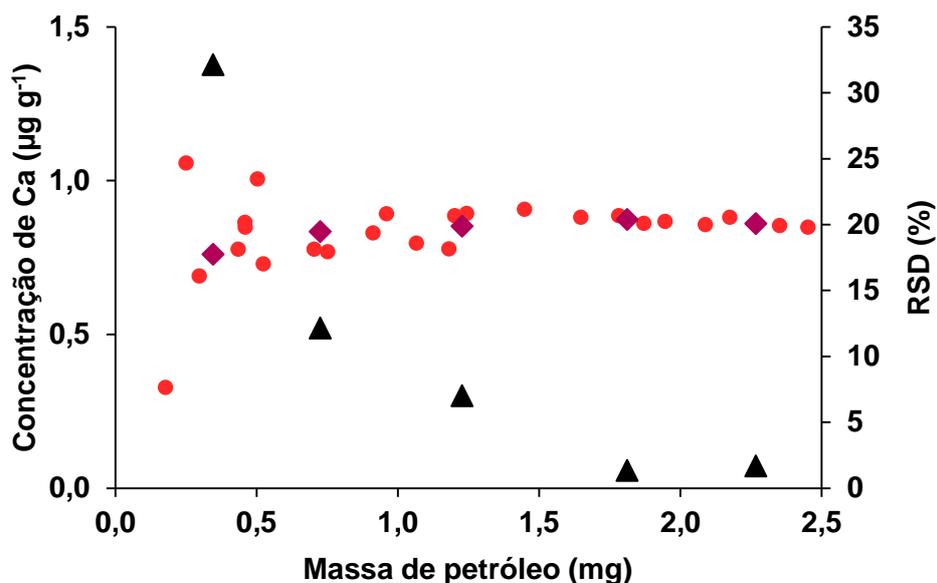


Figura 9. Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Ca em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 422,7 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra.

Para toda a faixa de massa de amostra avaliada, os resultados estão distribuídos aleatoriamente em torno da média de concentração obtida. Massas inferiores a 0,5 mg geraram valores de concentração com um elevado RSD (cerca de 32%) e para massas superiores a 2,5 mg, os sinais não retornaram a linha base, mesmo com a concentração ainda estando compreendida dentro da faixa linear. Como para massas superiores a 0,5 mg o desvio das medidas foram menores, massas entre 0,5 e 2,5 mg foram consideradas adequadas para a quantificação de Ca utilizando o comprimento de onda 422,7 nm e intensidade do campo magnético de 0,6 - 0,8 T.

A avaliação da massa de amostra para o comprimento de onda de 422,7 nm e intensidade do campo magnético em 0,4 - 0,8 T foi feita utilizando o petróleo 10. Para a faixa linear entre 0,125 e 1,5 ng, foram usadas massas de petróleo entre 0,5 e 3 mg. Após a medição de 26 replicatas, a concentração de Ca foi de $0,133 \pm 0,027 \mu\text{g g}^{-1}$, com RSD de 20%. Os resultados para estes experimentos estão mostrados na Figura 10 e foram expressos da mesma forma que para a Figura 9. Os resultados para toda faixa de massa apresentaram valores de RSD inferiores a 18%. Massas superiores a 3 mg, não foram avaliadas pois os sinais não retornam a linha base. Dessa forma,

foram utilizadas massas entre 0,5 e 3 mg de petróleo para ensaios futuros quando utilizado comprimento de onda 422,7 e campo magnético de 0,4 e 0,8 T.

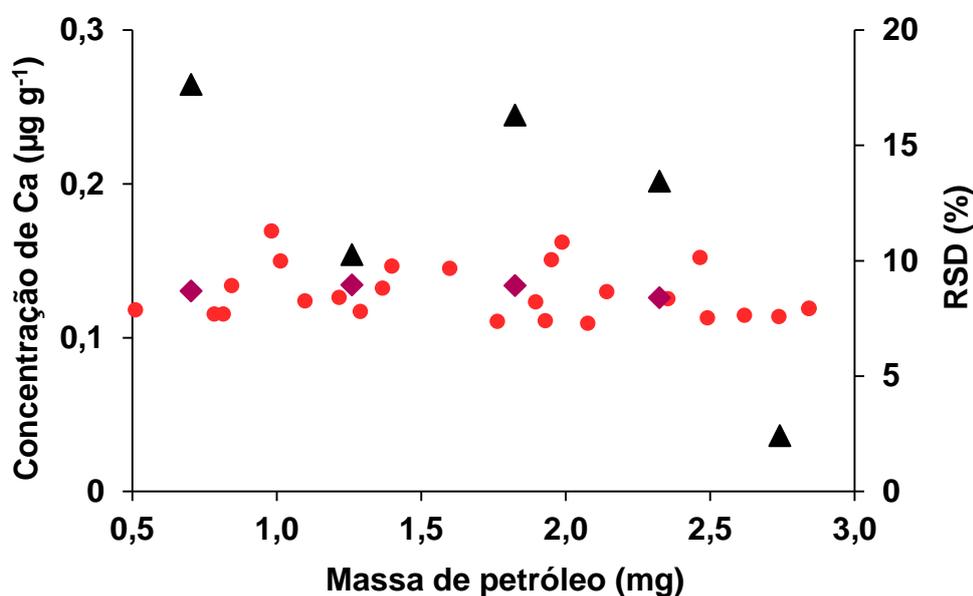


Figura 10. Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Ca em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 422,7 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,4 - 0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra.

Para a avaliação da influência da massa de amostra com uma condição de menor sensibilidade em relação às avaliadas anteriormente, foi usado o comprimento de onda 422,7 nm, campo *3-field-dynamic* (0,6 - 0,8 T) e vazão de Ar na etapa de atomização. Para esses ensaios foram utilizadas massas entre 0,5 e 2,5 mg do petróleo 2, perfazendo um total de 20 replicatas. A concentração de Ca foi de $3,66 \pm 0,47 \mu\text{g g}^{-1}$ e com RSD de 22%. Os resultados estão mostrados na Figura 11. Para massas inferiores a 1 mg, a dispersão em relação a média foi superior aos outros intervalos (RSD de 15%). Para o intervalo entre 1 e 2,5 mg de petróleo, os resultados foram mais precisos e não apresentaram diferença significativa (ANOVA, $p < 0,05$), sendo essa faixa considerada adequada para a quantificação de Ca nas condições citadas acima. Cabe destacar que massas superiores a 2,5 mg não foram investigadas por gerarem resultados acima da faixa linear.

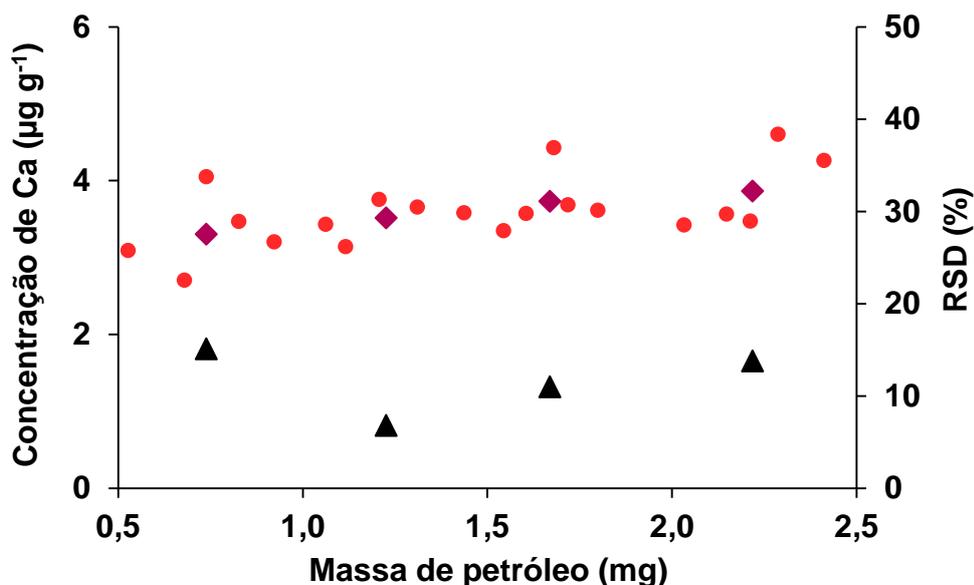


Figura 11. Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Ca em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 422,7 nm, usando a intensidade do campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T) e vazão de Ar durante a etapa de atomização (2,0 L min⁻¹). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra.

4.3.2.4 Quantificação de Ca em petróleo

As amostras de petróleo e os materiais de referência foram quantificados aplicando as condições descritas anteriormente, dependendo da concentração de Ca nas amostras. Os resultados foram obtidos a partir de cinco replicatas das amostras e o RSD para todas as determinações foram inferiores a 14%, o que pode ser considerado como boa precisão. Na Tabela 9 estão mostrados os resultados da determinação de Ca nas amostras e nos CRMs, assim como os resultados para os ensaios de recuperação.

A quantificação de Ca foi feita em todas as amostras e em dois dos CRMs, utilizando diferentes condições de medição, foi possível quantificar uma faixa de concentração entre 0,1 e 11 µg g⁻¹. A concentração de Ca nos CRMs (NIST 1634c e NIST 1084a) foi determinada, porém não é informada nesses materiais. Entretanto, no trabalho desenvolvido por Wondimu e Goessler⁵⁷, foi feita a determinação de Ca no NIST 1634c (11,8 ± 1,7 µg g⁻¹), contudo esse valor é diferente estatisticamente

⁵⁷ Wondimu, et al. *B. Chem. Soc. Ethiopia* 14 (2000) 99-113.

(teste *t-student*, $p < 0,05$) quando comparado com o obtido nesse trabalho. Apesar do NIST 2718 possuir valor certificado para Ca, devido à alta concentração de Ca ($174 \pm 15 \mu\text{g g}^{-1}$), não foi possível sua quantificação por DS-GF AAS, mesmo utilizando a condição de menor sensibilidade do equipamento (comprimento de onda 239,9 nm e vazão de Ar na etapa de atomização).

Tabela 9. Resultados para determinação de Ca (média \pm SD, $n = 5$) nas amostras de petróleo e ensaio de recuperação (média \pm SD, $n = 3$).

Amostra	Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)
Petróleo 1	$5,09 \pm 0,47$	107 ± 7
Petróleo 2	$4,59 \pm 0,42$	98 ± 10
Petróleo 3	$0,455 \pm 0,038$	92 ± 3
Petróleo 4	$4,66 \pm 0,40$	99 ± 7
Petróleo 5	$6,40 \pm 0,56$	103 ± 7
Petróleo 6	$5,78 \pm 0,53$	102 ± 10
Petróleo 7	$5,00 \pm 0,23$	100 ± 2
Petróleo 8	$6,25 \pm 0,45$	105 ± 3
Petróleo 9	$11,0 \pm 1,0$	107 ± 1
Petróleo 10	$0,153 \pm 0,021$	103 ± 3
Petróleo 11	$1,36 \pm 0,14$	97 ± 6
NIST 1634c	$8,54 \pm 0,29$	-
NIST 2718	ND	-
NIST 1084a	$1,87 \pm 0,01$	-

ND: Não determinado

Os valores de LOD e LOQ obtidos para a determinação de Ca por DS-GF AAS nas diferentes condições utilizadas para a quantificação de Ca nas amostras estão mostrados na Tabela 10. Adicionalmente, também estão mostrados os valores de LOD e LOQ para os métodos comparativos (decomposição por MAD e MAD-UV com posterior determinação por ICP OES). Os cálculos para LOD e LOQ foram feitos considerando a média e o desvio padrão de 10 medidas do branco e a máxima massa que pode ser utilizada para cada método de decomposição (MAD e MAD-UV) ou condição do espectrômetro (DS-GF AAS). Para a técnica de DS-GF AAS, apesar da

dificuldade em determinar Ca devido a possíveis problemas relacionados com contaminações, os valores de branco foram relativamente baixos (absorvâncias inferiores a 0,05 na condição de maior sensibilidade).³² Assim, foram obtidos valores de LOD e LOQ bem menores utilizado o sistema DS-GF AAS quando comparado aos métodos de decomposição e posterior determinação por ICP OES. A concentração encontrada de Ca no petróleo 9 foi superior ao LOQ obtido para MAD/USN-ICP OES, contudo, essa amostra não foi decomposta devido a pouca disponibilidade da amostra.

Tabela 10. Limites de detecção e quantificação obtidos para métodos comparativos e DS-GF AAS.

	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
MAD-UV/PN-ICP OES	15	34
MAD/PN-ICP OES	9,0	25
MAD-UV/USN-ICP OES	17	41
MAD/USN-ICP OES	4,3	10
DS-GF AAS ¹	0,28	0,73
DS-GF AAS ²	0,042	0,10
DS-GF AAS ³	0,29	0,69

¹ Comprimento de onda 422,7 nm e modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T).

² Comprimento de onda 422,7 nm e modo *3-field dynamic* (0,4 - 0,8 T).

³ Comprimento de onda 422,7 nm, modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T) e vazão de Ar na atomização.

A exatidão das determinações por DS-GF AAS foi avaliada através de ensaio de recuperação. A quantidade de Ca adicionada para cada amostra foi proporcional à concentração de Ca presente na amostra, representando cerca de um terço da massa absoluta de Ca presente na amostra e sem extrapolar a faixa linear. Para esses ensaios, foram feitas três medições para cada amostra e as recuperações obtidas ficaram entre 92 e 107%, como mostrado na Tabela 9.

³² Welz, B. *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 1985.

4.3.3 Determinação de K em petróleo por DS-GF AAS

4.3.3.1 Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para K

As curvas de pirólise e atomização para K foram feitas usando o comprimento de onda de 766,5 nm e o corretor de fundo por efeito Zeeman foi usado no modo *2-field* (0,8 T). Para as curvas de pirólise e atomização foi utilizada uma massa absoluta de 0,1 ng de K. Também foi usada a amostra de petróleo 11, escolhido aleatoriamente, sendo a massa de amostra utilizada de $2,246 \pm 0,191$ mg. Devido aos baixos valores de RSD, os ensaios foram feitos em duplicata. As curvas de pirólise e atomização estão mostradas na Figura 12.

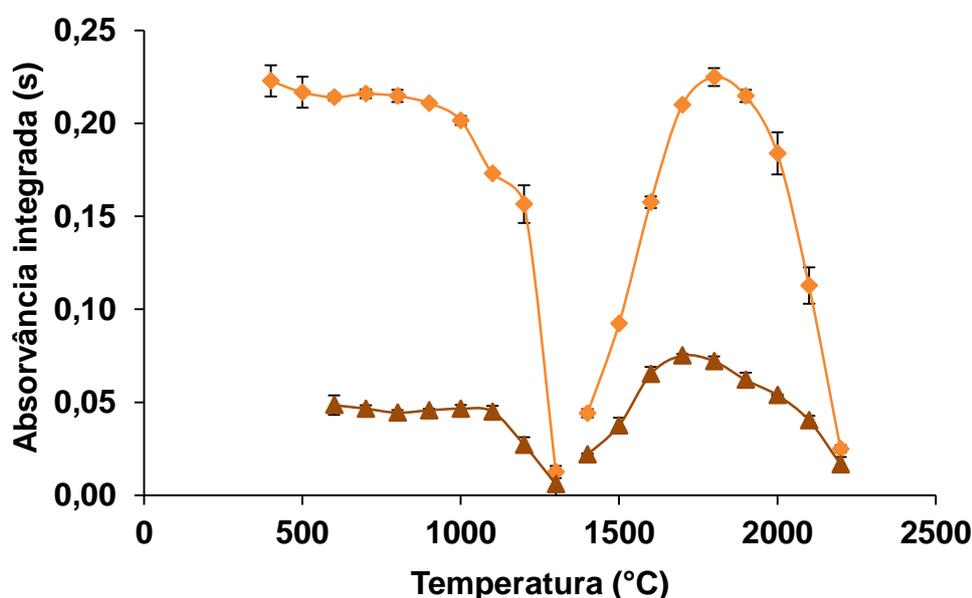


Figura 12. Curvas de pirólise e atomização para K: (▲) petróleo ($2,247 \pm 0,191$ mg); (◆) solução de referência (0,1 ng de K). Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 2$).

A pirólise foi avaliada entre 400 e 1300 °C para solução de referência, e entre 600 e 1300 °C para amostra, com a temperatura de atomização fixada em 1900 °C e tempo de integração de 10 s. A rampa de aquecimento foi de 30 °C s^{-1} e o tempo de pirólise utilizado foi de 100 s. A absorvância integrada para a solução de referência permaneceu constante até a temperatura de 1000 °C, sendo que a partir dessa, começou a ocorrer um decréscimo no sinal, como pode ser observado na Figura 12. Em temperaturas de até 1000 °C, o sinal foi integrado correta e completamente (Figura

13A), porém para temperaturas de pirólise superiores a 1100 °C o sinal retornou à linha base por volta de 7 s, mas a partir deste tempo a absorvância passou a ser negativa (Figura 13B). Os valores obtidos até 1000 °C de pirólise não apresentaram diferença significativa (ANOVA, $p < 0,05$), porém em temperaturas superiores a essa, houve redução no valor de absorvância integrada.

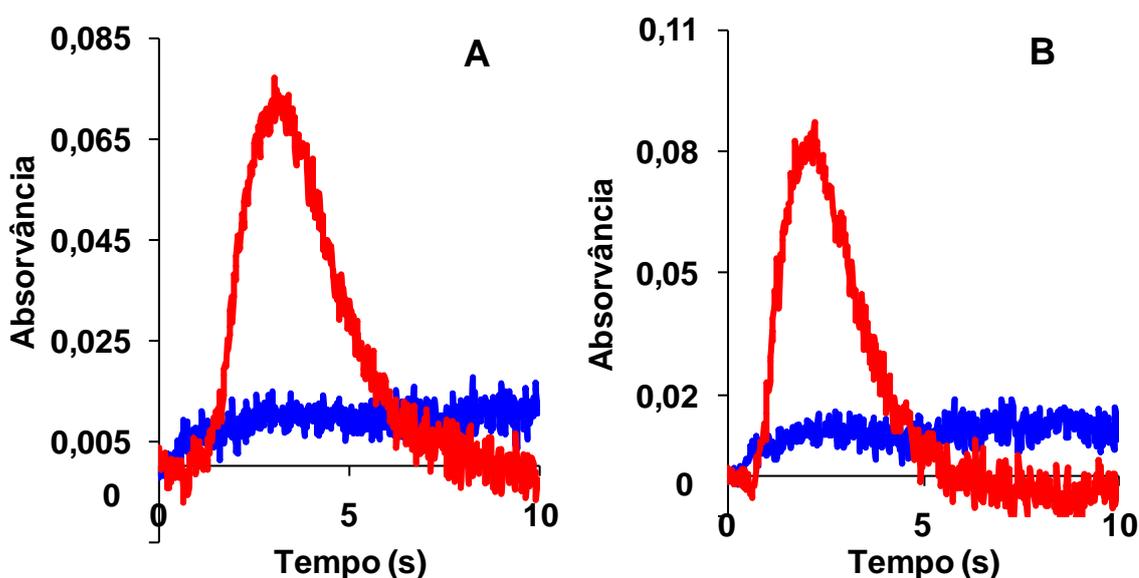


Figura 13. Perfil dos sinais para K (—) e BG (—) para solução de referência durante a curva de pirólise para K. (A) $T_p = 800$ °C e $T_a = 1900$ °C (B) $T_p = 1100$ °C e $T_a = 1900$ °C.

Para a avaliação da temperatura de pirólise para amostra, não houve diferença significativa (ANOVA, $p < 0,05$) para as temperaturas entre 600 e 1100 °C. Diferente da solução de referência, os sinais para temperaturas superiores a 1100 °C não apresentaram sinal abaixo da linha base. Para ensaios posteriores, a temperatura de pirólise escolhida foi fixada em 800 °C, a qual foi adequada tanto para solução de referência quanto para a amostra.

Na avaliação da temperatura de atomização para solução de referência e amostra, as temperaturas foram variadas entre 1400 e 2200 °C, com temperatura de pirólise fixada em 800 °C. Na otimização da temperatura de atomização, o comportamento dos sinais foi similar tanto para amostra quanto para solução de referência. Nas temperaturas entre 1400 e 1600 °C, o sinal não retornou a linha base durante os 10 s de integração (Figura 14A). Apesar de ter um perfil bastante alargado em 1700 °C, o sinal passou a ser integrado completamente em 10 s. Em temperaturas superiores, como mostrado na Figura 14B, o sinal passou a ser menos alargado,

porém acima de 1900 °C houve uma queda no valor da absorvância integrada para solução de referência e amostra. Além disso, quando as temperaturas foram superiores a 2100 °C, após o tempo de 5 s, o sinal foi integrado abaixo da linha base. Dessa forma, a temperatura de 1800 °C foi escolhida como temperatura ideal para atomização para solução de referência e para amostra.

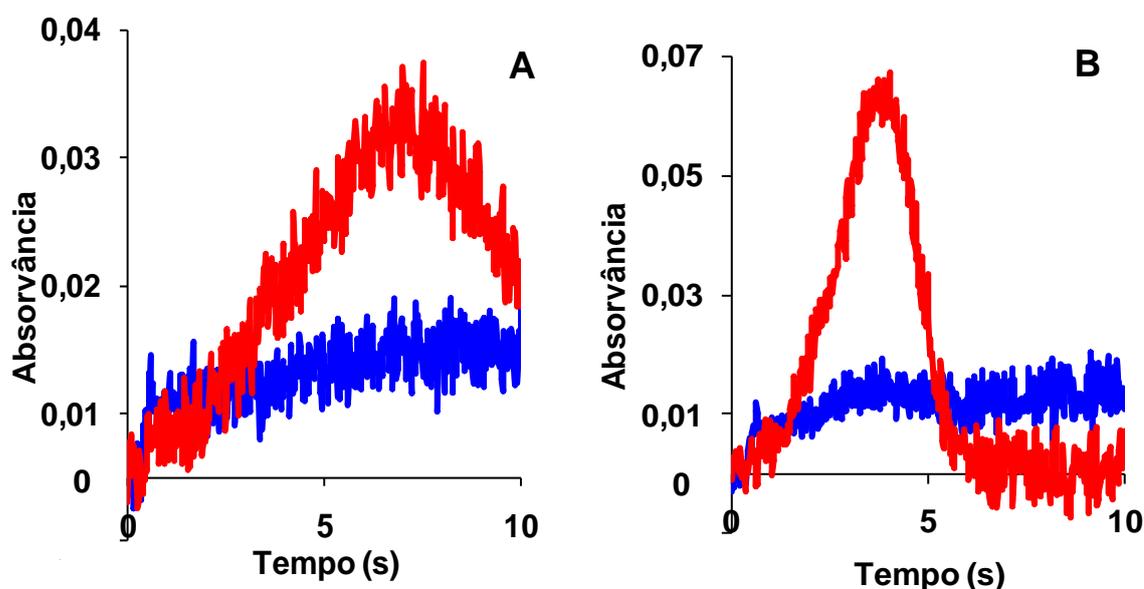


Figura 14. Perfil dos sinais para K (—) e BG (—) para amostra durante a curva de atomização para K. (A) $T_p = 800$ °C e $T_a = 1600$ °C (B) $T_p = 1100$ °C e $T_a = 1800$ °C.

4.3.3.2 Avaliação da faixa linear para determinação de K

A técnica de GF AAS possui boa sensibilidade para K, com m_0 de 1,1 pg. Dessa forma, é possível a quantificação de K em concentrações da ordem de ng g^{-1} . Para a quantificação das amostras de petróleo, foi estudada a faixa de concentração em que o equipamento responderia de forma linear. O valor de m_0 para as medidas feitas para construir a curva de calibração com a solução de referência foi de $0,868 \pm 0,050$ pg.

A faixa linear obtida para a quantificação de K foi de 10 a 250 pg, com R^2 igual a 0,996 (Figura 15). A massa absoluta inicial da curva de calibração foi aquela em que o sinal poderia ser diferenciado do ruído aliado à boa reprodutibilidade. Apesar dos valores de absorvância para 5 pg de K apresentarem RSD de cerca de 6%, o valor de absorvância integrada foi de apenas 0,02, muito próximo ao ruído instrumental. Não foi possível a calibração com massas de K superiores a 250 pg devido ao sinal analítico não retornar à linha base durante os 10 s de integração.

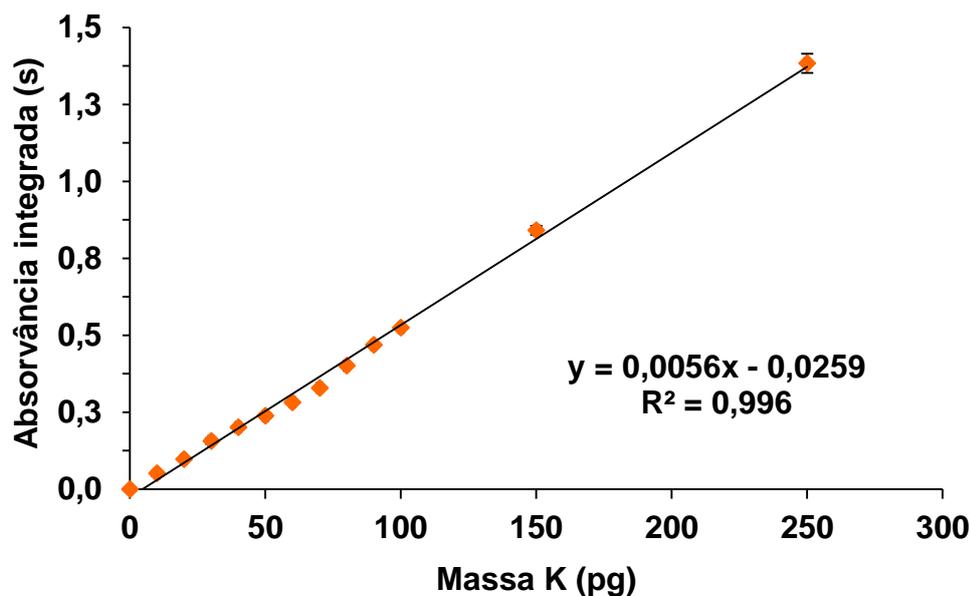


Figura 15. Curva de calibração com solução de referência para K. $T_p = 800$ °C, $T_a = 1800$ °C, comprimento de onda 766,5 nm, campo magnético no modo *2-field* (0,8 T), $m_0 = 0,868 \pm 0,050$ pg.

4.3.3.3 Avaliação da influência da massa de amostra para determinação de K

Após a definição da faixa de trabalho para a determinação da concentração de K nas amostras de petróleo, foi feita a avaliação da quantidade de amostra que poderia ser introduzida no tubo de grafite. As medidas foram feitas utilizando o programa de aquecimento definido para K (Tabela 5) e a curva de calibração foi feita com solução de referência entre 10 e 250 pg. Para esses experimentos foi utilizado o petróleo 11, com variação de massa entre 0,5 e 4 mg, correspondendo à faixa linear de calibração do instrumento.

A concentração média de K na amostra foi de $24,0 \pm 5,2$ ng g⁻¹, com RSD de 21% (n = 36). Para avaliação da faixa de massa adequada, foi plotado um gráfico da variação da concentração de K em função da variação da massa de amostra (Figura 16). Para melhor compreensão do comportamento do analito frente à variação de massa, foi calculada a média da concentração em pequenos intervalos de massa (a cada 0,5 mg), assim como a dispersão em torno dessa média. Assim, foi adicionado um eixo secundário (oposto ao eixo das ordenadas), onde é mostrado o RSD das medições nos intervalos de massa.

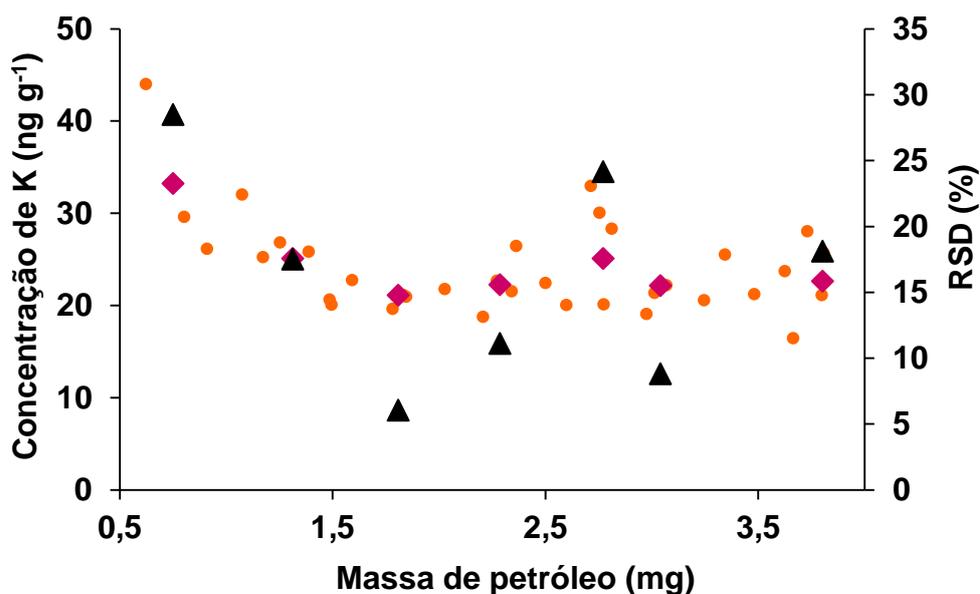


Figura 16. Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de K em petróleo monitorando o comprimento de onda 766,5 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *2-field* (0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalos de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra.

As médias para os intervalos entre 1,2 e 4 mg não apresentaram diferença significativa (ANOVA, $p < 0,05$). Porém, quando foram utilizadas massas de amostra inferiores a 1,2 mg ocorreu uma dispersão acentuada nos resultados, atingindo valores de RSD superiores a 25%. Para massas superiores a 4 mg, o sinal não foi integrado completamente, logo essas massas não foram consideradas adequadas. Portanto, foi selecionado o intervalo de massa entre 1,2 e 4 mg para a quantificação de K nas amostras.

4.3.3.4 Quantificação de K em petróleo

Para a determinação de K nas amostras de petróleo, foram utilizadas as condições de pirólise, atomização, faixa linear e faixa de massa de amostra descritas anteriormente. A precisão das medições por DS-GF AAS foi considerada adequada ($n = 5$), com valores de RSD inferiores a 14% para todas as amostras. Os resultados da concentração de K nas amostras de petróleo estão mostrados na Tabela 11. O LOD e o LOQ obtidos para a determinação de K por DS-GF AAS foram 3,4 e 7,3 ng g⁻¹, respectivamente. Os valores de LOD e LOQ foram calculados considerando a média e o desvio padrão de 10 medições do branco, sendo a massa de 4 mg

utilizada para o cálculo, uma vez que essa foi a massa máxima utilizada para a quantificação de K. Cabe destacar que o LOQ obtido para K por DS-GF AAS foi cerca de 25 vezes inferior ao LOQ obtido para MAD ($0,18 \mu\text{g g}^{-1}$) e cerca de 880 vezes inferior ao obtido para MAD-UV ($3,0 \mu\text{g g}^{-1}$). Para os dois métodos de preparo de amostra, a determinação de K foi feita por ICP OES.

Tabela 11. Resultados da determinação de K (média \pm SD, $n = 5$) nas amostras de petróleo e materiais de referência certificado e ensaio de recuperação (média \pm SD, $n = 3$).

Amostra	K (ng g^{-1})	Recuperação (%)
Petróleo 1	$20,6 \pm 1,7$	97 ± 1
Petróleo 2	$19,3 \pm 2,1$	101 ± 5
Petróleo 3	$16,8 \pm 1,1$	98 ± 8
Petróleo 4	$97,3 \pm 7,9$	96 ± 10
Petróleo 5	374 ± 37	117 ± 10
Petróleo 6	142 ± 19	106 ± 8
Petróleo 7	237 ± 18	91 ± 5
Petróleo 8	498 ± 64	105 ± 8
Petróleo 9	298 ± 37	95 ± 8
Petróleo 10	$13,1 \pm 1,6$	115 ± 11
Petróleo 11	$15,9 \pm 1,7$	93 ± 3
NIST 1634c	1050 ± 134	-
NIST 2718	ND	-
NIST 1084a	167 ± 17	-

ND: Não determinado

Foi possível fazer a determinação de K em todas as amostras utilizando o mesmo programa de aquecimento e sem alteração do campo magnético para redução da sensibilidade. Isso foi possível principalmente devido à ampla faixa linear de calibração (10 a 250 pg).

A concentração de K nos CRMs NIST 1634c e NIST 1084a foram determinadas, porém a concentração desse elemento não é informada para esses materiais. Também não foram encontrados trabalhos na literatura onde esses elementos tivessem sido determinados nesses CRMs, para que fosse possível uma

comparação. Para o NIST 2718, não foi feita a quantificação de K, pois o sinal não retornou à linha base no tempo de integração utilizado. Este fato pode ser o indicativo da elevada concentração de K, o que iria requerer uma nova investigação e estabelecimento de uma condição de menor sensibilidade, somente para este CRM. Assim, e por este material não possuir concentração de K certificada ou informada, optou-se por não determinar K no NIST 2718.

Uma vez que a concentração de K nas amostras está abaixo do LOQ obtido nas determinações por ICP OES, a exatidão do método proposto foi avaliada através de ensaio de recuperação. Para esse ensaio, foi adicionada uma quantidade conhecida de K na amostra (cerca de um terço da concentração de K na amostra). Nesse sentido, foram adicionadas massas de 10 a 30 pg de K, sendo obtidos valores de recuperação satisfatórios, compreendidos no intervalo entre 90 e 117% (Tabela 11). As determinações para os ensaios de recuperação apresentaram baixo RSD (inferior a 10%) para a maioria das amostras, exceto para os petróleos 5 e 10.

4.3.4 Determinação de Mg em petróleo por DS-GF AAS

4.3.4.1 Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para Mg

As curvas de pirólise e atomização para Mg foram feitas monitorando o comprimento de onda de 285,2 nm e o corretor de fundo por efeito Zeeman foi utilizado no modo *2-field* (0,8 T). Para as curvas com solução de referência, foram introduzidos 25 pg de Mg no tubo de grafite. As curvas de pirólise e atomização com amostra foram feitas utilizando o petróleo 11, com massa de amostra de $0,904 \pm 0,134$ mg. As curvas de pirólise e atomização para Mg utilizando amostra e solução de referência estão mostradas na Figura 17. Como os valores de RSD para as medidas foram baixos, os ensaios foram feitos em duplicata.

As temperaturas de pirólise avaliadas foram entre 400 e 1500 °C para solução de referência e entre 600 e 1400 °C para amostra, com temperatura de atomização fixada em 1900 °C. A taxa de aquecimento para a pirólise foi de 30 °C s^{-1} e tempo de pirólise de 100 s. Como pode ser observado na Figura 17, na curva de pirólise para solução de referência, é possível observar que os valores de absorvância integrada permaneceram constantes até 1200 °C, sofrendo um decréscimo a partir de 1300 °C. Para a amostra, o perfil foi similar à curva com solução de referência, tendo

a absorvância integrada reduzida após 1300 °C. Contudo, o perfil do sinal para a amostra só retornava a linha base (durante os 10 s de integração) em temperaturas acima de 1000 °C. Em função do comportamento similar das curvas de pirólise para solução de referência e amostra, a temperatura de pirólise escolhida para Mg foi de 1200 °C.

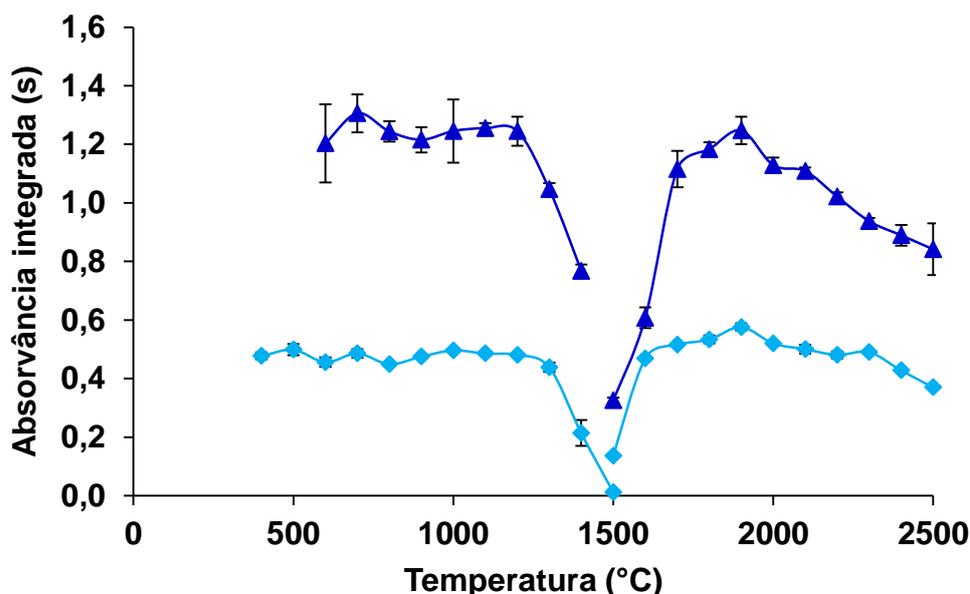


Figura 17. Curvas de pirólise e atomização para Mg: (▲) petróleo ($0,904 \pm 0,134$ mg); (◆) solução de referência (25 pg de Mg). Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 2$).

Com a temperatura de pirólise fixada em 1200 °C, as temperaturas de atomização foram avaliadas entre 1500 e 2500 °C, para solução de referência e amostra. Os comportamentos das curvas de atomização foram bastante similares, como mostrado na Figura 17. Até 1700 °C não é possível integrar completamente o sinal, porém entre 1700 e 1900 °C foi observado um platô e a temperatura de 1900 °C foi escolhida para experimentos posteriores. Na Figura 18 estão mostrados os sinais para solução de referência e amostra nas temperaturas escolhidas de pirólise e atomização.

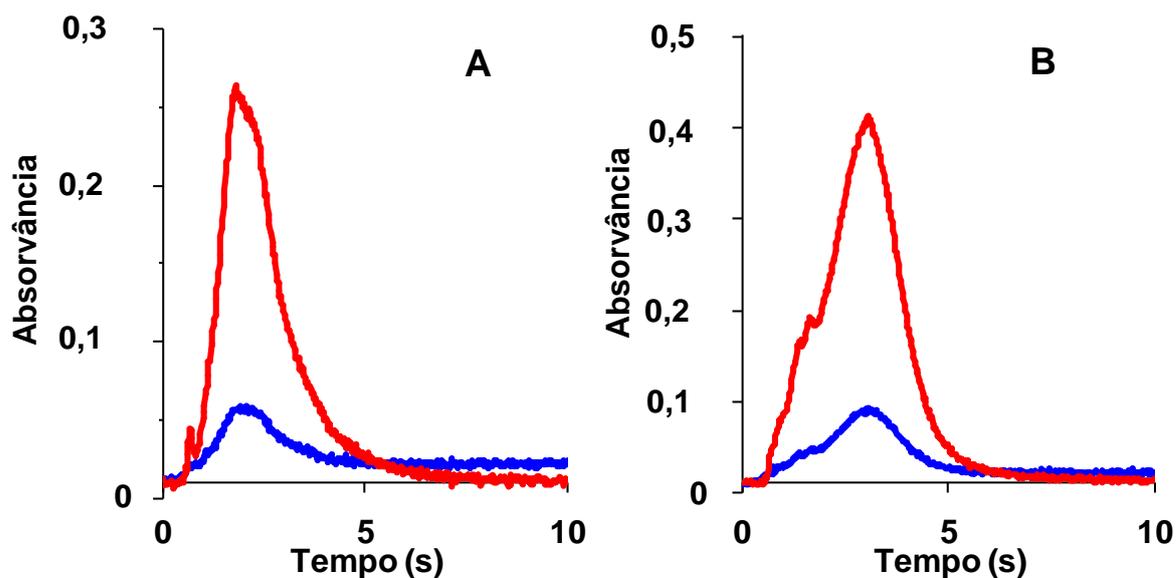


Figura 18. Perfil dos sinais para Mg (—) e BG (—) para (A) solução de referência e (B) amostra. $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.4.2 Avaliação da faixa linear e avaliação da redução de sensibilidade do espectrômetro para determinação de Mg

A determinação de Mg por GF AAS também pode ser feita em concentrações da ordem de ng g^{-1} , uma vez que a sensibilidade para esse elemento é muito boa, com m_0 de $0,35\text{ }\mu\text{g}$. Contudo, assim como para Ca, a determinação de Mg é bastante suscetível à contaminação, necessitando que as soluções de referência sejam preparadas diariamente e que o material (pinça de inserção da plataforma e prato da balança) seja limpo previamente.

Para Mg, o comprimento de onda $285,2\text{ nm}$ é o de maior sensibilidade, o qual foi usado inicialmente para a quantificação das amostras. A correção de fundo foi feita utilizando o efeito Zeeman, no modo *2-field*, com intensidade de $0,8\text{ T}$. Utilizando essas condições, foi possível construir uma curva de calibração com linearidade ($R^2 = 0,999$) entre $2,5$ e $100\text{ }\mu\text{g}$ de Mg, como mostrado na Figura 19. Quando a concentração foi superior a $100\text{ }\mu\text{g}$, o sinal não foi completamente integrado no tempo de 10 s . O valor de m_0 para as medidas utilizando estas condições de maior sensibilidade do equipamento foi de $0,30 \pm 0,01\text{ }\mu\text{g}$. Nesse intervalo de concentração de Mg (entre $2,5$ e $100\text{ }\mu\text{g}$), foi feita a quantificação dos petróleos 3 e 10.

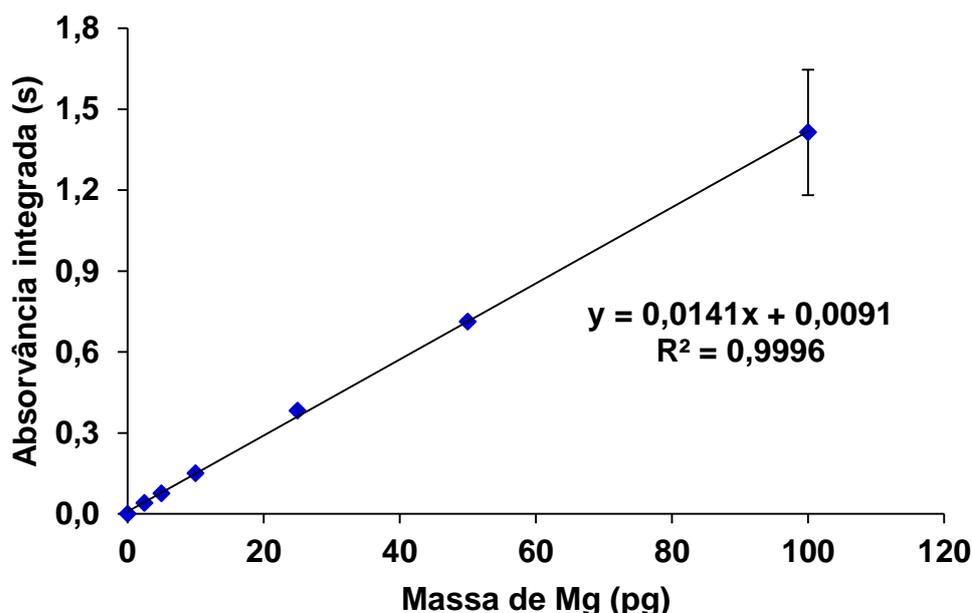


Figura 19. Curva de calibração com solução de referência para Mg. $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 285,2 nm, campo magnético no modo *2-field* (0,8 T), $m_0 = 0,30 \pm 0,01\text{ pg}$.

Como as demais amostras extrapolaram a linearidade da curva de calibração, foi investigada uma condição de menor sensibilidade. Dessa forma, foi avaliada a utilização do comprimento de onda principal juntamente com o campo magnético no modo *3-field dynamic* com diferentes combinações na intensidade do campo magnético (entre 0,4 e 0,8 e entre 0,75 e 0,8), porém a redução na sensibilidade não foi suficiente para a quantificação, mesmo quando utilizadas diferentes combinações de intensidade de campo. Assim, foi investigado o comprimento de onda secundário do Mg (202,6 nm), o qual possui 3% de sensibilidade em relação ao principal.

Para a quantificação das demais amostras e dos CRMs NIST 1634c e NIST 2718, foi utilizado o comprimento de onda 202,6 nm e campo magnético no modo *2-field* com intensidade de 0,8 T. A faixa linear obtida está mostrada na Figura 20, com linearidade entre 0,25 e 2,5 ng de Mg ($R^2 = 0,998$). Em função dessa não ser a condição de maior sensibilidade e pelo fato de todas as amostras poderem ser quantificadas nesse intervalo, não foram investigadas massas de Mg superiores a 2,5 ng para a calibração do instrumento. A m_0 foi de $15,7 \pm 1,9\text{ pg}$ de Mg, correspondendo a uma redução de sensibilidade de cerca de 45 vezes.

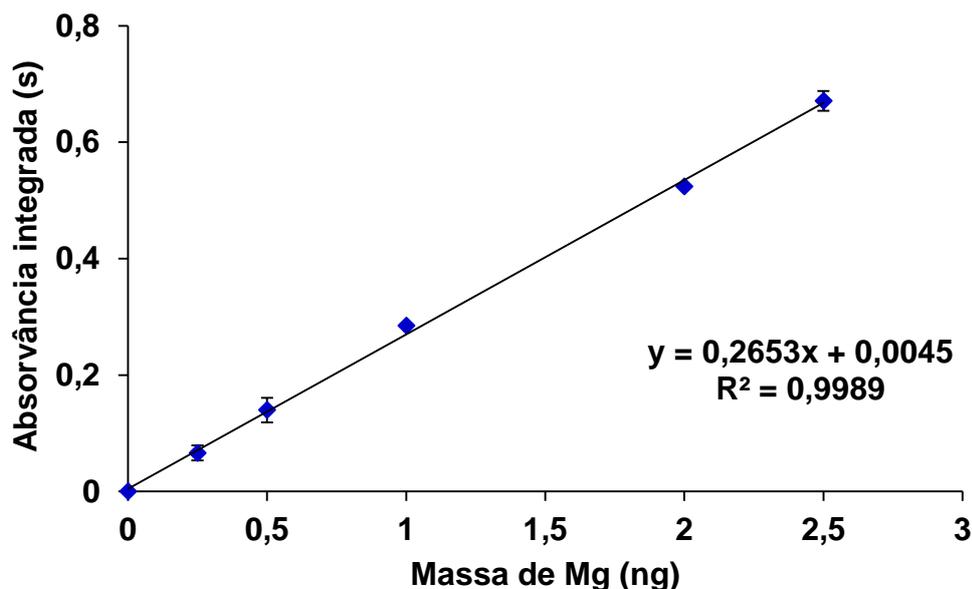


Figura 20. Curva de calibração com solução de referência para Mg. $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 202,6 nm, campo magnético no modo *2-field* (0,8 T), $m_0 = 15,7 \pm 1,9\text{ pg}$.

Para o CRM NIST 1084a as faixas de calibração citadas anteriormente não são adequadas para a quantificação. Dessa forma, foram avaliadas condições com maior redução de sensibilidade, utilizando o comprimento de onda de 202,6 nm, juntamente com o campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,3 - 0,8 T), além de vazão de gás inerte durante a atomização. Apesar dessa condição não ser a ideal, especialmente pelo uso do gás durante a medição,⁵⁸ a alta sensibilidade da técnica para Mg exige o uso desses artifícios. Nesse caso, a sensibilidade foi reduzida aproximadamente 1000 vezes, quando comparada com a condição de maior sensibilidade (comprimento de onda 285,2 nm e campo magnético no modo *2-field* e 0,8 T de intensidade). A m_0 foi de $348 \pm 68\text{ pg}$ de Mg, com faixa linear entre 10 e 45 ng ($R^2 = 0,986$). A curva de calibração empregando estas condições está mostrada na Figura 21.

⁵⁸ Slavin, et al. *Atom. Spectrosc.* 2 (1981) 137-145.

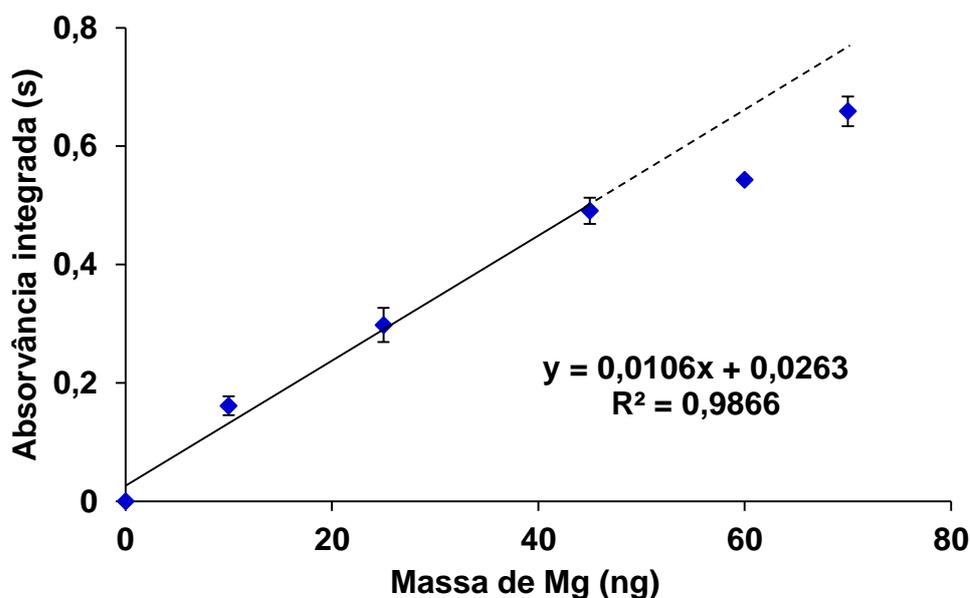


Figura 21. Curva de calibração com solução de referência para Mg. $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$, comprimento de onda 202,6 nm, campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,3 - 0,8 T), uso de vazão de Ar na atomização ($2,0\text{ L min}^{-1}$), $m_0 = 348 \pm 68\text{ pg}$.

4.3.4.3 Avaliação da influência da massa de amostra para determinação de Mg

Após a definição das faixas lineares onde as amostras poderiam ser quantificadas, foi feita a avaliação da quantidade de amostra que poderia ser introduzida no tubo de grafite para a quantificação de Mg em cada uma das condições de sensibilidade. Para isso, foi utilizado o programa de aquecimento definido para Mg (Tabela 5) e os comprimentos de onda 285,2 e 202,6 nm.

A avaliação da massa de amostra quando utilizado o comprimento de onda 285,2 nm foi feita com o petróleo 10 e a curva de calibração foi feita com solução de referência (2,5 a 100 pg). Foram avaliadas massas de petróleo entre 0,13 e 2,2 mg, estimando que a concentração de Mg estivesse compreendida na faixa linear. Foram feitas 24 replicatas e a concentração de Mg foi de $44,3 \pm 3,4\text{ ng g}^{-1}$, com RSD de 8,1%. A avaliação da faixa de massa adequada foi feita através do gráfico da variação da concentração de Mg em função da variação da massa de amostra, como mostrado na Figura 22. Assim como descrito para Ca e K, foi calculada a média da concentração em intervalos de massa de 0,5 mg, assim como a dispersão em torno dessa média.

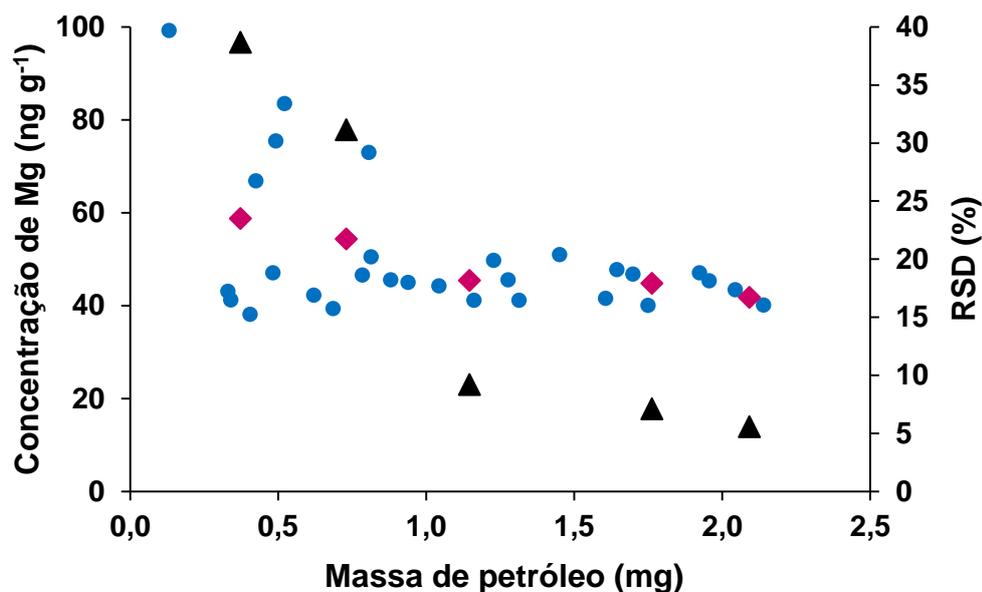


Figura 22. Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Mg em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 285,2 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *2-field* (0,8 T). (●) Resultado individual de cada medida; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra.

Para massas de amostra inferiores a 1 mg, foi observado aumento da dispersão dos resultados (RSD superior a 30%), além de superestimação. Utilizando massas maiores (até 2,2 mg), os valores de RSD nos intervalos foram reduzidos consideravelmente, porém os sinais obtidos para massas superiores a 2 mg se tornaram mais alargados e, em alguns casos, não retornando à linha base. Assim, a massa de amostra considerada adequada para a quantificação de Mg, utilizando o comprimento de onda 285,2 nm, foi entre 1 e 2 mg.

A avaliação da massa de amostra quando utilizado o comprimento de onda 202,6 nm foi feita de maneira similar a anterior, porém utilizando o petróleo 9 e a curva de calibração entre 0,25 e 2,5 ng. Foram empregadas massas de petróleo entre 0,45 e 5 mg. Após determinação de 35 replicatas, a concentração de Mg foi de $0,185 \pm 0,040 \mu\text{g g}^{-1}$, com RSD de 22%. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 23 e foram expressos da mesma forma que quando avaliado o comprimento de onda de 285,2 nm.

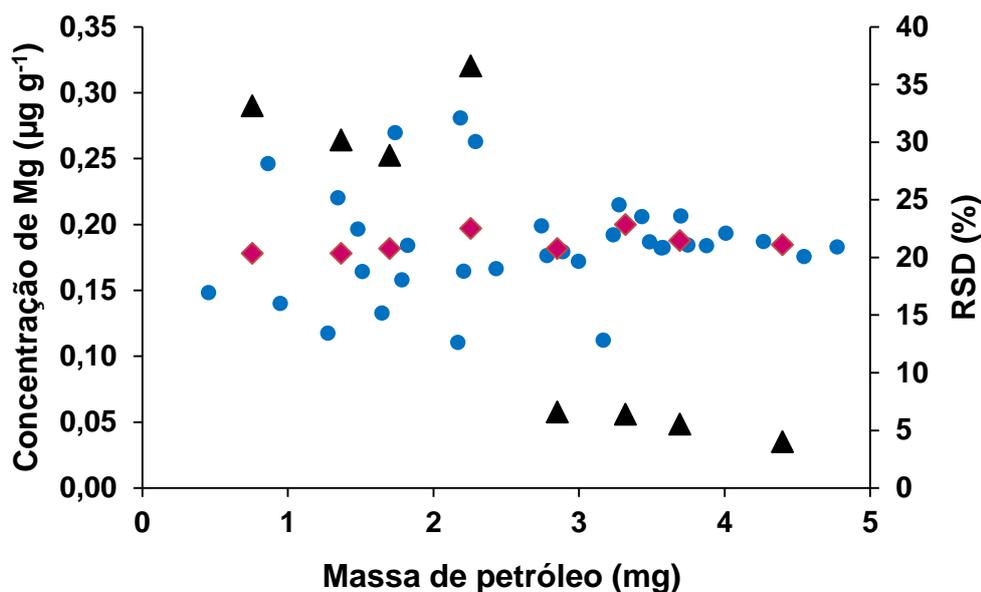


Figura 23. Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Mg em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 202,6 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *2-field* (0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra.

Como os intervalos considerados nesse caso foram de 0,5 mg, é possível observar que para massas inferiores a 2 mg, a quantificação de Mg apresentou elevados valores de RSD (entre 28 e 36%). Também cabe salientar que para massas inferiores a 1 mg os resultados estavam abaixo da faixa linear. Para massas de amostra superiores a 4,5 mg, o sinal não foi integrado completamente durante o tempo de atomização (10 s). Assim, a faixa de massa adequada para quantificação de Mg no comprimento de onda de 202,6 nm foi entre 2,5 e 4,5 mg, com RSD inferior a 10%.

Como a condição de medição utilizando o comprimento de onda de 202,6 nm com vazão de Ar na etapa de atomização foi utilizado apenas para a quantificação do NIST 1084a, não foi avaliada a influência da massa de amostra nessa condição.

4.3.4.4 Quantificação de Mg em petróleo

A quantificação de Mg nas amostras de petróleo e nos CRMs foi feita aplicando as condições supracitadas, e a calibração feita de acordo com a concentração de Mg nas amostras. As concentrações foram determinadas a partir de cinco replicatas das

amostras, sendo que o RSD para todas as amostras foi inferior a 14%. Na Tabela 12 estão mostrados os resultados para Mg nas amostras de petróleo, com concentração variando entre 0,040 e 1,14 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Mg.

Tabela 12. Resultados da determinação de Mg (média \pm SD, n = 5) nas amostras de petróleo e ensaio de recuperação (média \pm SD, n = 3).

Amostra	Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)
Petróleo 1	0,341 \pm 0,032	100 \pm 5
Petróleo 2	0,400 \pm 0,040	107 \pm 6
Petróleo 3	0,095 \pm 0,002	98 \pm 4
Petróleo 4	0,428 \pm 0,021	93 \pm 4
Petróleo 5	1,14 \pm 0,11	97 \pm 8
Petróleo 6	0,675 \pm 0,040	102 \pm 3
Petróleo 7	0,577 \pm 0,050	99 \pm 5
Petróleo 8	0,824 \pm 0,060	106 \pm 8
Petróleo 9	0,197 \pm 0,023	99 \pm 9
Petróleo 10	0,040 \pm 0,004	97 \pm 4
Petróleo 11	0,099 \pm 0,004	95 \pm 6

Na Tabela 12 também são mostrados os ensaios de recuperação utilizados para avaliar a exatidão do método proposto, os quais foram feitos em triplicata após a adição de uma solução de referência de Mg de concentração conhecida na amostra. Os resultados obtidos variaram entre 93 e 107% de recuperação, sendo estas consideradas apropriadas para o método proposto.

Outra forma de avaliar a exatidão foi pela análise de CRMs, e os resultados estão mostrados na Tabela 13. Apesar da concentração de Mg no CRM NIST 1634c não ser informada, o resultado obtido foi comparado com dados da literatura,⁵⁷ sendo que os valores não apresentaram diferença significativa (teste *t-student*, $p > 0,05$). Para o NIST 1634c, o valor encontrado pelo método proposto não foi concordante com o valor informado (teste *t-student*, $p > 0,05$). Alguns trabalhos têm sido relatados na literatura para determinação de Mg neste CRM, porém foram observados elevados

⁵⁷ Wondimu, et al. *B. Chem. Soc. Ethiopia* 14 (2000) 99-113.

valores de RSD e concordâncias que variam entre 83 e 117%.^{59,60}

Tabela 13. Resultados da determinação de Mg nos CRMs (média \pm SD, n = 5).

CRM	DS-GF AAS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor certificado/literatura ($\mu\text{g g}^{-1}$)
NIST 1634c	1,69 \pm 0,07	1,78 \pm 0,23 ⁵⁷
NIST 1084a	38,5 \pm 5,5	99,5 \pm 1,7*
NIST 2718	3,70 \pm 0,15	-

* Valor certificado para concentração de Mg no CRM NIST 1084a

Os resultados obtidos para Mg nas amostras também foram comparados com os resultados obtidos após decomposição das amostras e quantificação por ICP OES e estão mostrados na Tabela 14. A concentração de Mg foi comparável e superior ao LOQ do método comparativo (MAD-UV e PN-ICP OES) apenas para os petróleos 5 e 8, porém os resultados obtidos por PN-ICP OES e DS-GF AAS apresentam diferença significativa (teste *t-student*, $p < 0,05$).

Tabela 14. Comparação entre os resultados obtidos na determinação de Mg por DS-GF AAS (média \pm SD, n = 5) e MAD-UV/PN-ICP OES (média \pm SD, n = 3).

Amostra	DS-GF AAS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	MAD-UV/PN-ICP OES ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Petróleo 5	1,14 \pm 0,11	2,80 \pm 0,18
Petróleo 8	0,824 \pm 0,060	1,52 \pm 0,17

A dificuldade na quantificação de Mg nas amostras de petróleo após os dois métodos de decomposição utilizados pode estar associada com o fato das amostras estarem sendo quantificadas muito perto ao LOQ do método. Os LOQs obtidos para a determinação de Mg por PN-ICP OES foram de 1,3 e 0,31 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, para MAD-UV e MAD. A concentração de Mg nas amostras decompostas por MAD estavam abaixo do LOQ do método comparativo. O LOQ obtido para a determinação de Mg por DS-GF AAS foram de 1,6 e 50 ng g^{-1} , para os comprimentos de onda 285,2 e 202,6 nm, respectivamente.

⁵⁷ Wondimu, et al. *B. Chem. Soc. Ethiopia* 14 (2000) 99-113.

⁵⁹ Carballo-Paradelo, et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 27 (2012) 1694-1700.

⁶⁰ Wang, et al. *J. Pharmaceut. Biomed.* 33 (2003) 639-646.

4.3.5 Determinação de Na em petróleo por DS-GF AAS

4.3.5.1 Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para Na

As curvas de pirólise e atomização para Na foram feitas usando o comprimento de onda de 589,0 nm e o corretor de fundo por efeito Zeeman no modo *3-field dynamic*, com as intensidades do campo magnético em 0,6 - 0,8 T. Para as curvas de pirólise e atomização a partir da solução de referência, foi introduzido 1 ng de Na no tubo de grafite. As curvas de pirólise e atomização com a amostra foram feitas utilizando o petróleo 11, com massa de amostra de $1,297 \pm 0,181$ mg. Todas as medições para a obtenção das curvas foram feitas em duplicata, e as curvas estão mostradas na Figura 24.

A pirólise foi avaliada entre 400 e 1100 °C tanto para solução de referência quanto para a amostra, com a temperatura de atomização fixada em 1700 °C e com 10 s de integração. A rampa de aquecimento foi de 30 °C s⁻¹ e o tempo de pirólise foi de 100 s. Para temperaturas de pirólise inferiores a 900 °C, o sinal de Na para solução de referência foi bastante alargado. Acima de 900 °C, todos sinais retornaram a linha base em até 5 s. O comportamento do sinal para o petróleo foi similar, porém com maiores sinais de fundo (aproximadamente 1,5 em altura) para temperaturas até 600 °C. Os valores de absorvância integrada permaneceram constantes até a temperatura de 1000 °C, sofrendo queda apenas em 1100 °C. Como os valores de 900 e 1000 °C não apresentavam diferença (teste *t-student*, $p > 0,05$) em nenhuma das curvas de pirólise, porém a temperatura de 1000 °C estava mais próximo ao ponto de queda do sinal, a temperatura 900 °C foi escolhida.

Na avaliação da temperatura de atomização, as temperaturas foram variadas entre 1200 e 2400 °C, para solução de referência e amostra, com a temperatura de pirólise fixada em 900 °C. Na otimização da temperatura de atomização, o comportamento dos sinais foi similar para amostra e solução de referência. Para temperaturas de até 1600 °C, o sinal ficou alargado e não retornou a linha base durante os 10 s de integração. Em temperaturas entre 1700 e 2000 °C, o sinal passou a ser integrado completamente. A temperatura 1700 °C foi escolhida para a atomização de Na por apresentar os maiores sinais de absorvância integrada tanto para amostra quanto para solução de referência. Na Figura 25 são mostrados os sinais

para solução de referência e amostra nas temperaturas de pirólise e atomização selecionadas.

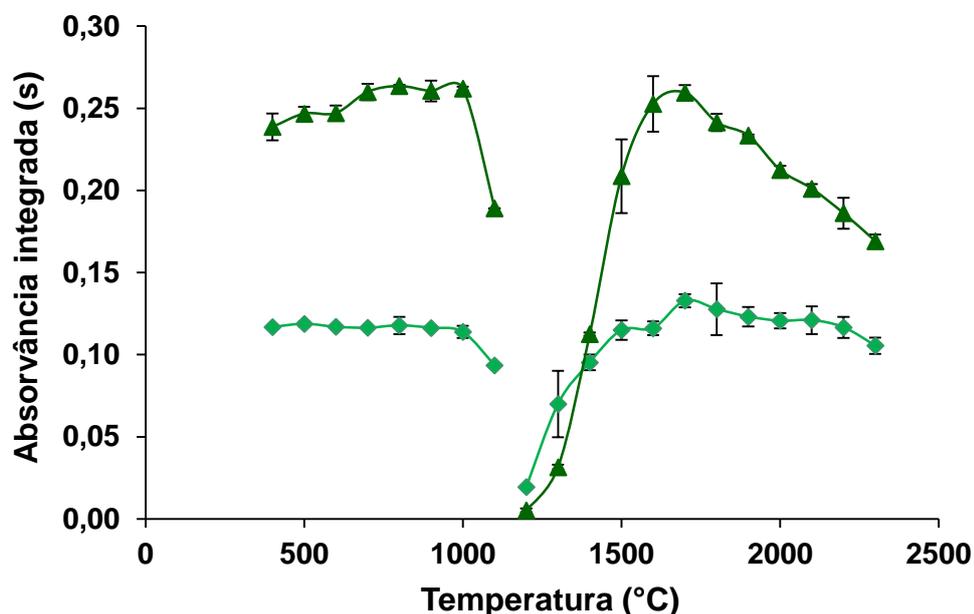


Figura 24. Curvas de pirólise e atomização para Na: (\blacktriangle) petróleo ($1,297 \pm 0,181$ mg); (\blacklozenge) solução de referência (1 ng de Na). Os valores de absorvância integrada para petróleo foram normalizados para 1 mg de amostra. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 2$).

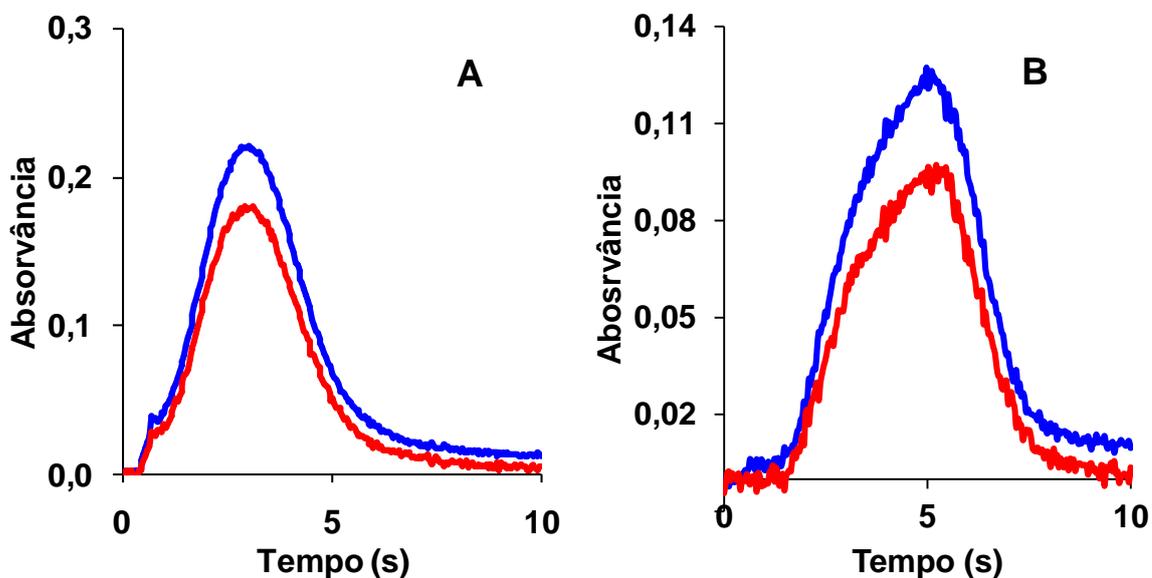


Figura 25. Perfil dos sinais para Na (—) e BG (—) para (A) solução de referência e (B) amostra. $T_p = 900$ °C e $T_a = 1700$ °C.

4.3.5.2 Avaliação da faixa linear e redução de sensibilidade do espectrômetro para determinação de Na

Inicialmente foi investigada faixa linear utilizando o comprimento de onda principal do Na (589,0 nm), com campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T). Essa condição, proporciona uma redução na sensibilidade da ordem de 10 vezes, sendo que o valor de m_0 para as medidas feitas para construir a curva de calibração com a solução de referência foi de $10,5 \pm 0,7$ pg. A faixa linear de trabalho nessa condição foi de 25 a 3000 pg ($R^2 = 0,998$) e a curva de calibração obtida está mostrada na Figura 26. Não foram utilizadas maiores concentrações de Na, pois diminuía a exatidão da medida para valores de absorvância situados no início da curva de calibração. A utilização dessa faixa linear possibilitou a quantificação dos petróleos 1, 2, 3, 10 e 11.

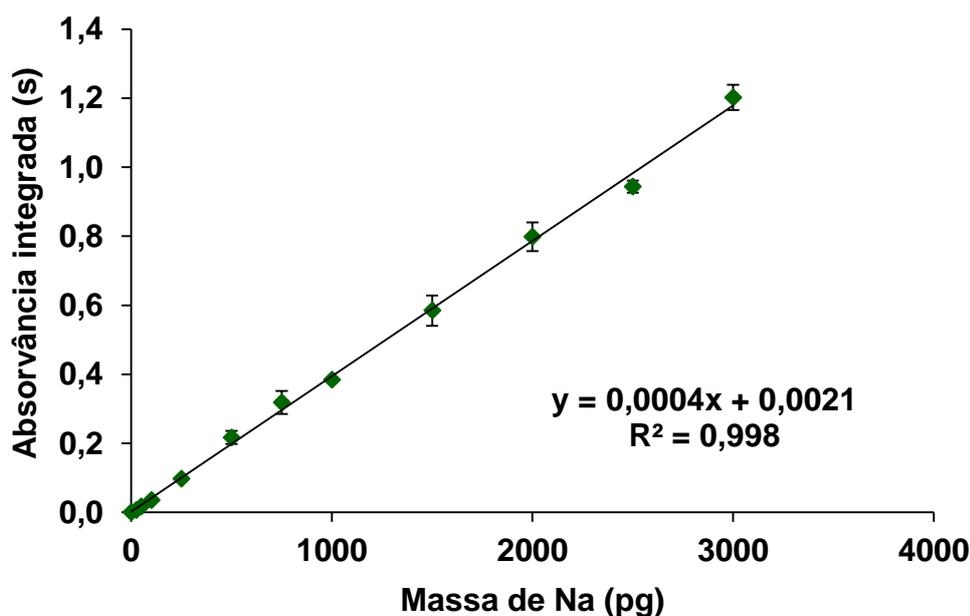


Figura 26. Curva de calibração com solução de referência para Na. $T_p = 900$ °C, $T_a = 1700$ °C, comprimento de onda 589,0 nm, campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T), $m_0 = 10,5 \pm 0,7$ pg.

Como a concentração de Na nas outras amostras estava acima da faixa de calibração supracitada, foi observado que seria necessária uma condição de menor sensibilidade. Investigando as possíveis condições de medição, foi escolhido o comprimento de onda secundário do Na (330,3 nm), que possui cerca de 0,4% de sensibilidade em relação ao comprimento de onda principal. Para estas medições, foi

empregado o corretor de fundo por efeito Zeeman no modo *2-field* (0,8 T), possibilitando a quantificação das demais amostras e também dos CRMs. A faixa linear foi entre 5 e 100 ng, com $R^2 = 0,995$ (Figura 27). Neste caso, a m_0 foi de 420 ± 80 pg, acarretando em uma redução de 420 vezes na sensibilidade.

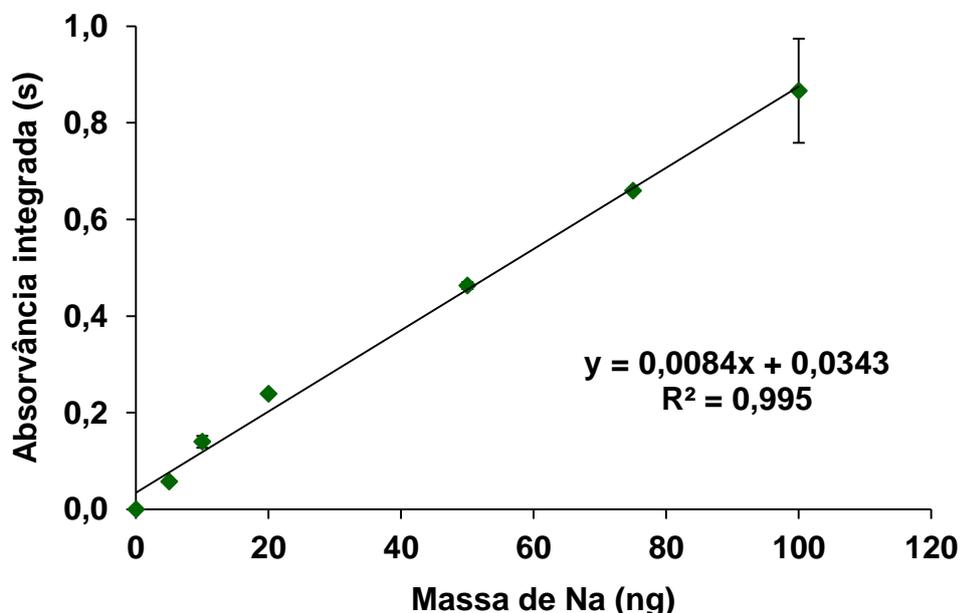


Figura 27. Curva de calibração com solução de referência para Na. $T_p = 900$ °C, $T_a = 1700$ °C, comprimento de onda 330,3 nm, campo magnético no modo *2-field* (0,8 T), $m_0 = 420 \pm 80$ pg.

4.3.5.3 Avaliação da influência da massa de amostra para determinação de Na

Com a definição das faixas de trabalho para a determinação da concentração de Na nas amostras de petróleo e nos CRMs, foi feita a avaliação da quantidade de amostra que poderia ser introduzida no tubo de grafite para as medidas em cada um dos comprimentos de onda utilizados. O programa de aquecimento foi o mesmo pré-definido e mostrado na Tabela 5 para a quantificação de Na.

Inicialmente, foi avaliado o comprimento de onda 589,0 nm e campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T). A faixa linear avaliada abrangeu concentrações entre 25 e 3000 pg, onde foram feitas 39 replicatas utilizando o petróleo 10, em intervalos de 0,5 mg. Os resultados obtidos foram expressos da mesma forma que as avaliações para influência de massa dos elementos determinados anteriormente e estão mostrados na Figura 28. A concentração média de Na na amostra foi de $1,54 \pm 0,22$ $\mu\text{g g}^{-1}$, com RSD de 14%. Ao observar a Figura 28, é possível notar que para

massas inferiores a 0,6 mg, foram obtidos valores de concentração superestimados e com acentuada dispersão, quando comparado com massas maiores (até 3,5 mg). Para as massas situadas entre 0,6 e 3,5 mg, os valores apresentaram baixo RSD (inferior a 5%). Contudo, massas acima de 3,5 mg apresentaram valores de absorvância integrada superior ao último ponto da curva de calibração. Logo, massas entre 0,6 e 3 mg foram consideradas adequadas para a quantificação de Na nesta condição.

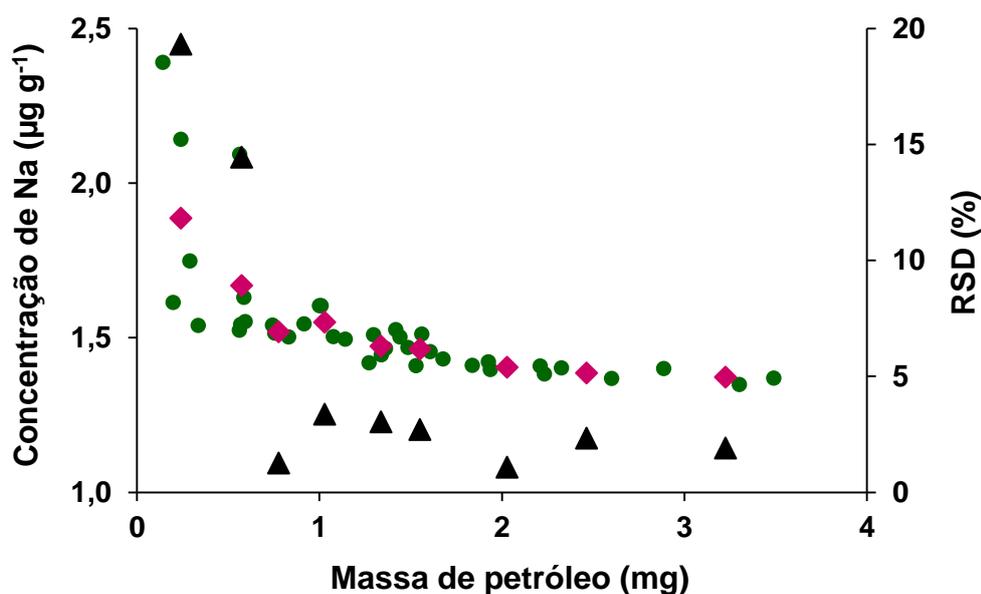


Figura 28. Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Na em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 589,0 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra.

A avaliação da massa de amostra utilizando o comprimento de onda de 330,3 nm foi feita conforme citado anteriormente, utilizando o petróleo 4 e a curva de calibração com linearidade entre 5 e 100 ng. Foram empregadas massas de petróleo entre 0,5 e 3 mg. Para estes experimentos, foram feitas 32 replicatas e a concentração de Mg determinada foi de $9,06 \pm 3,04 \mu\text{g g}^{-1}$, com RSD de 33%. Os resultados estão mostrados na Figura 29. Quando utilizadas massas próximas a 0,5 mg, foram valores de concentração com grande dispersão em torno da média (RSD de 58%). Esta grande variação pode ser atribuída ao fato de algumas replicatas estarem abaixo da faixa linear. O uso de massas entre 1 e 1,5 mg diminuíram os valores de RSD para

cerca de 30%, porém massas entre 2 e 3 mg foram consideradas adequadas, uma vez que apresentaram RSD inferior a 17%. Massas superiores a 3 mg não foram avaliadas uma vez que o sinal não retornava a linha base no tempo de integração (10 s).

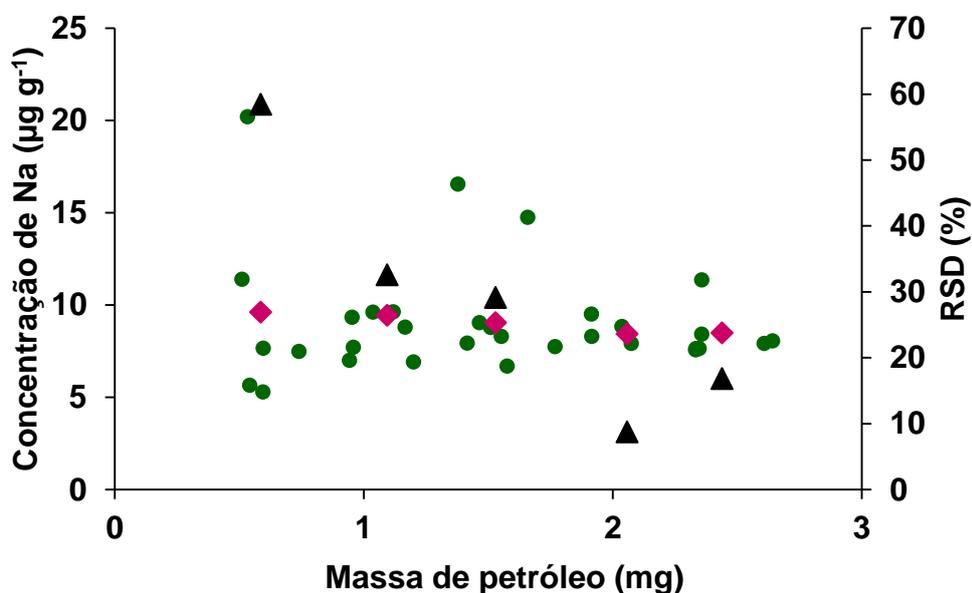


Figura 29. Avaliação da influência da massa de amostra utilizada para a determinação de Na em petróleo quando monitorada o comprimento de onda 330,3 nm e usando a intensidade do campo magnético no modo *2-field* (0,8 T). (●) Resultado individual de cada replicata; (◆) Resultado médio para o intervalo de 0,5 mg de massa de amostra; (▲) RSD médio da concentração determinada no intervalo de massa de amostra.

4.3.5.4 Quantificação de Na em petróleo

Para as determinações de Na nas amostras de petróleo, foram utilizadas as condições de pirólise, atomização, faixa linear e faixa de massas de amostra descritas anteriormente. Os resultados da concentração de Na nas amostras de petróleo estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados da determinação de Na (média \pm SD, n = 5) nas amostras de petróleo e ensaio de recuperação (média \pm SD, n = 3).

Amostra	Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)
Petróleo 1	2,14 \pm 0,28	96 \pm 7
Petróleo 2	2,21 \pm 0,12	98 \pm 8
Petróleo 3	1,15 \pm 0,03	87 \pm 9
Petróleo 4	9,27 \pm 0,28	106 \pm 5
Petróleo 5	24,8 \pm 1,7	103 \pm 3
Petróleo 6	18,9 \pm 1,3	98 \pm 4
Petróleo 7	12,9 \pm 0,6	112 \pm 5
Petróleo 8	16,1 \pm 0,3	103 \pm 6
Petróleo 9	43,3 \pm 3,7	101 \pm 5
Petróleo 10	1,11 \pm 0,05	101 \pm 7
Petróleo 11	1,52 \pm 0,04	102 \pm 3

A concentração de Na foi determinada com valores de RSD inferiores a 13% para todas as amostras. Na Tabela 15 também são mostrados os ensaios de recuperação utilizados com o propósito de avaliar a exatidão da técnica de DS-GF AAS para a determinação de Na. Os ensaios foram feitos em triplicata após a adição de uma solução de referência de Na de concentração conhecida na amostra. Os resultados para os ensaios de recuperação variaram entre 87 e 112%, sendo estes considerados apropriados para a técnica proposta. Outra forma de avaliação da exatidão foi através da análise de CRMs e os resultados estão mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados da determinação de Na nos CRMs (média \pm SD, n = 5).

CRM	DS-GF AAS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
NIST 1634c	46,9 \pm 1,5	37*
NIST 1084a	93,9 \pm 21,7	88,6 \pm 2,8
NIST 2718	3,31 \pm 0,37	-

*Valor informado

O valor obtido por DS-GF AAS e o valor de referência certificado não apresentaram diferença estatística (teste *t-student*, $p < 0,05$) para o NIST 1084a. Quando considerado o NIST 1634c, o valor obtido pode ser considerado satisfatório uma vez que a concentração de Na neste CRM é apenas informada.

Os resultados obtidos para a concentração de Na nas amostras também foram comparados com os resultados após decomposição por MAD e quantificação por USN-ICP OES. Entretanto, a concentração de Na só foi superior ao LOQ (MAD e USN-ICP OES) para o petróleo 11 quando este foi decomposto por MAD e quantificado por USN-ICP OES. A concentração de Na no petróleo 11 foi de $1,52 \pm 0,04 \mu\text{g g}^{-1}$ para o método proposto (DS-GF AAS) e de $1,98 \pm 0,52 \mu\text{g g}^{-1}$ para o método comparativo, sendo que os valores não apresentam diferença significativa (teste *t-student*, $p < 0,05$).

4.3.6 Limites de detecção e quantificação

Após estabelecidas as temperaturas de pirólise e atomização, faixa linear e os intervalos de massa de amostra que poderiam ser introduzidas no atomizador, foi possível a determinação de Ca, K, Mg e Na em petróleo por DS-GF AAS. Todos os analitos foram quantificados nas 11 amostras, com concentração acima do LOQ de cada elemento. Também foi avaliada a exatidão do método, o qual mostrou-se exato, com valores de recuperação entre 83 e 117% para todos ensaios realizados. Contudo, a maioria dos resultados obtidos por DS-GF AAS não puderam ser comparados com os resultados obtidos pelos métodos comparativos e isso pode ser justificado pelo método de DS-GF AAS possibilitar LOQs mais baixos, conforme mostrado na Tabela 17.

Tabela 17. Limites de quantificação ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos métodos avaliados para determinação de Ca, K, Mg e Na em petróleo.

	Ca	K	Mg	Na
MAD-UV/PN-ICP OES	34	3,0	1,3	302
MAD/PN-ICP OES	25	0,18	0,31	2,0
MAD-UV/USN-ICP OES	41	2,1	9,2	131
MAD/USN-ICP OES	10	1,3	0,29	0,37
DS-GF AAS	0,10 ^a	0,0073 ^b	0,0016 ^c	0,024 ^d

^a Comprimento de onda 422,7 nm e modo *3-field dynamic* (0,4 - 0,8 T).

^b Comprimento de onda 766,5 nm e modo *2-field* (0,8 T).

^c Comprimento de onda 285,2 nm e modo *2-field* (0,8 T).

^d Comprimento de onda 589,0 nm e modo *3-field dynamic* (0,6 - 0,8 T).

Cabe salientar que, quando utilizada a DS-GF AAS, todos os valores de absorvância integrada dos brancos estiveram próximos do ruído instrumental, diferente do que ocorreu nas determinações por ICP OES após as decomposições, onde os brancos apresentaram concentrações relativamente altas para esses elementos (entre 5 e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ no digerido final). Dessa forma, a quantificação de concentrações mais baixas foi viabilizada, uma vez que o método proposto diminui a manipulação da amostra, evita diluições e, principalmente, diminui os riscos de contaminação da etapa de preparo de amostra.

5 CONCLUSÕES

O emprego da DS-GF AAS mostrou-se aplicável para a determinação de Ca, K, Mg e Na, uma vez que a técnica proposta possibilita a quantificação na faixa de concentração em que esses metais são encontrados em diferentes amostras de petróleo. Além disso, apresenta boa viabilidade para uso pela indústria do petróleo, uma vez que apresenta vantagens como o uso direto da amostra, sem necessidade de decomposição prévia, frequência analítica adequada (30 min por amostra em triplicata por elemento) e baixos LOQs. Outro fator que contribui para a aplicabilidade da DS-GF AAS é o custo, considerado relativamente baixo para aplicação da técnica, quando comparado com o custo de instrumentação e manutenção das técnicas de plasma.

A precisão da DS-GF AAS foi considerada adequada para todos os elementos avaliados, com baixos valores de RSD (inferiores a 15%) para a quantificação de todos os elementos em todas as amostras. Devido a dificuldade na comparação entre os resultados obtidos por DS-GF AAS com os métodos comparativos, seria interessante a investigação de outro método de decomposição que possibilitasse o uso de maior massa de amostra ou menores valores de brancos. Dessa maneira, é possível reduzir o LOQ, a fim de tornar possível a quantificação de Ca, K, Mg e Na nas amostras de petróleo empregando, por exemplo, a técnica da ICP OES.

Enquanto outros métodos de preparo de amostra aliados a técnicas de determinação não possuem LOD suficiente para Ca, K, Mg e Na em petróleo, a técnica de DS-GF AAS atende essa necessidade. Portanto, a partir dos resultados obtidos, é possível considerar que a DS-GF AAS cumpre com o objetivo de quantificar Ca, K, Mg e Na em petróleo em baixas concentrações e também em uma ampla faixa de concentração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Farah, M. A. *Petróleo e Seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações, Características de Qualidade*, LTC, Rio de Janeiro, 2013.
2. Petrobras. www.petrobras.com.br/pt/ Acessado em Julho/2015.
3. Gary, J. H., Handwerk, G. E. *Petroleum refining: technology and economics*, 4 ed., Marcel Dekker, 2001.
4. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.
5. Krug, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras; Fundamentos Sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas Para Análise Elementar*, 1 ed., Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, Piracicaba, 2010.
6. Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *TrAC-Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.
7. Loss-Vollebregt, M. T. C., Van Oosten, P., Koning, M. J., Padmos, J. *Zeeman Atomic Absorption Spectroscopy*, Delft University Press, Delft, 1980.
8. Matar, S., Hatch, L. F. *Chemistry of Petrochemical Processes*, 2 ed., Gulf Professional Publishing, Woburn, 2000.
9. Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Product Analysis*, John Wiley & Sons New Jersey, 2002.
10. McCain Jr., W. D. *The Properties of Petroleum Fluids*, PennWell Publishing Company, Oklahoma, 1989.
11. *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM D 4175-96, Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, 1996.
12. Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2001.
13. Gray, M. R., Eaton, P. E., Le, T. Kinetics of hydrolysis of chloride salts in model crude oil, *Petroleum Science and Technology* 26 (2008) 1924-1933.
14. Gray, M. R., Eaton, P. E., Le, T. Inhibition and promotion of hydrolysis of chloride salts in model crude oil and heavy oil, *Petroleum Science and Technology* 26 (2008) 1934-1944.

15. Grabke, H. J., Reese, E., Spiegel, M. The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits, *Corrosion Science* 37 (1995) 1023-1043.
16. Nielsen, H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., Baxter, L. L. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000) 283-298.
17. Pessoa, H. M., Hauser-Davis, R. A., de Campos, R. C., de Castro, E. V. R., Carneiro, M., Brandao, G. P. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1568-1573.
18. Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimaraes, R. C. L., Fonseca, T. C. O., Dressler, V. L., Flores, E. M. M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion, *Microchemical Journal* 96 (2010) 4-11.
19. Gottikh, R. P., Pisotsky, B. I., Zhuravlev, D. Z. Geochemical properties of oils in different regions and potential source metals contained in oil, *Doklady Earth Sciences* 422 (2008) 1084-1088.
20. Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R. Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.
21. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
22. Antes, F. G., dos Santos, M. D. P., Guimaraes, R. C. L., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L. Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination, *Analytical Methods* 3 (2011) 288-293.
23. de Moraes, D. P., Antes, F. G., Pereira, J. S. F., dos Santos, M. D. P., Guimaraes, R. C. L., Barin, J. S., Mesko, M. F., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M. Microwave-Assisted Procedure for Salinity Evaluation of Heavy Crude Oil Emulsions, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.
24. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5863, Test methods for determination of nickel, vanadium, iron, and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry, 2000 (Reaprovada 2011).
25. Flores, E. M. M. Microwave-Assisted Sample Preparation For Trace Element Determination, Elsevier, Amsterdam, 2014.

26. Florian, D., Knapp, G. High-temperature, microwave-assisted UV digestion: A promising sample preparation technique for trace element analysis, *Analytical Chemistry* 73 (2001) 1515-1520.
27. Nölte, J. ICP Emission Spectrometry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2003.
28. Montaser, A. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, New York, 1998.
29. Duyck, C., Miekeley, N., da Silveira, C. L. P., Szatmari, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1979-1990.
30. Soin, A. V., Maryutina, T. A., Arbuzova, T. V., Spivakov, B. Y. Sample preparation in the determination of metals in oil and petroleum products by ICP MS, *Journal of Analytical Chemistry* 65 (2010) 571-576.
31. Lienemann, C. P., Dreyfus, S., Pecheyran, C., Donard, O. F. X. Trace metal analysis in petroleum products: Sample introduction evaluation in ICP-OES and comparison with an ICP-MS approach, *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais du Petrole* 62 (2007) 69-77.
32. Welz, B. Atomic Absorption Spectrometry, VHC, Weinheim, 1985.
33. L'vov, B. V. The analytical use of atomic absorption spectra, *Spectrochimica Acta* 17 (1961).
34. Holler, F. J., Skoog, D. A., Crouch, S. R. Princípios de Análise Instrumental, 6 ed., Bookman, 2009.
35. Sturgeon, R. E. Graphite furnace atomic absorption spectrometry and environmental challenges at the ultratrace level - a review, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 52 (1997) 1451-1457.
36. Kurfurst, U. Solid Sample Analysis, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
37. Gleisner, H., Eichardt, K., Welz, B. Optimization of analytical performance of graphite furnace atomic absorption spectrometer with Zeeman-effect background correction using variable magnetic field strength, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 58 (2003) 1663-1678.
38. Loos-Vollebregt, M. T. C. Extension of the dynamic range in a.c. Zeeman electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta* 48 (1993) 1505-1515.
39. Slavin, W., Carnrick, G. R. Background correction in atomic absorption spectroscopy (AAS), *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 19 (1988) 95-134.
40. Resano, M., Aramendia, M., Belarra, M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and

- complex materials: a tutorial review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 2229-2250.
41. Luz, M. S., Nascimento, A. N., Oliveira, P. V. Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta* 115 (2013) 409-413.
 42. Lepri, F. G., Welz, B., Borges, D. L. G., Silva, A. F., Vale, M. G. R., Heitmann, U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 558 (2006) 195-200.
 43. Brandao, G. P., de Campos, R. C., de Castro, E. V. R., de Jesus, H. C. Direct determination of nickel in petroleum by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386 (2006) 2249-2253.
 44. Brandao, G. P., de Campos, R. C., de Castro, E. V. R., de Jesus, H. C. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 962-969.
 45. Cunha, F. A. S., Sousa, R. A., Harding, D. P., Cadore, S., Almeida, L. F., Araujo, M. C. U. Automatic microemulsion preparation for metals determination in fuel samples using a flow-batch analyzer and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 727 (2012) 34-40.
 46. Vale, M. G. R., Damin, I. C. F., Klassen, A., Silva, M. M., Welz, B., Silva, A. F., Lepri, F. G., Borges, D. L. G., Heitmann, U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal* 77 (2004) 131-140.
 47. Damin, I. C. F., Dessuy, M. B., Castilhos, T. S., Silva, M. M., Vale, M. G. R., Welz, B., Katskov, D. A. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 530-536.
 48. Dittert, I. M., Silva, J. S. A., Araujo, R. G. O., Curtius, A. J., Welz, B., Becker-Ross, H. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 537-543.
 49. Dittert, I. M., Silva, J. S. A., Araujo, R. G. O., Curtius, A. J., Welz, B., Becker-Ross, H. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 590-595.

50. Annual Book of ASTM Standards, ASTM 4052-96, Test method for density and relative density of liquids by digital density meter, 1996 (Reaprovada 2002).
51. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-06, Standard test method for water in crude oil by potentiometric Karl Fischer titration, 2006.
52. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4807-05, Standard test Method for sediment in crude oil by membrane filtration, 2005.
53. Pereira, J. S. F., Picoloto, R. S., Pereira, L. S. F., Guimaraes, R. C. L., Guarnieri, R. A., Flores, E. M. M. High-efficiency microwave-assisted digestion combined to in situ ultraviolet radiation for the determination of rare earth elements by ultrasonic nebulization ICP-MS in crude oils, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.
54. Bizzi, C. A., Flores, E. L. M., Nobrega, J. A., Oliveira, J. S. S., Schmidt, L., Mortari, S. R. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 332-338.
55. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., de Loos-Vollebregt, M. T. C. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.
56. Volynsky, A. B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1607-1644.
57. Wondimu, T., Goessler, W. Comparison of closed-pressurized and open-refluxed vessel digestion systems for trace elements in the residual fuel oil reference material (SRM 1634c), *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 14 (2000) 99-113.
58. Slavin, W., Manning, D. C., Carnrick, G. R. The stabilized temperature platform furnace, *Atomic Spectroscopy* 2 (1981) 137-145.
59. Carballo-Paradelo, S., Soto-Ferreiro, R. M., Carlosena-Zubieta, A., Teran-Baamonde, J., Andrade-Garda, J. M., Prada-Rodriguez, D. Pressurized liquid extraction to determine Mg, Al, Ti, Cu, Sn and Pb in lubricating oils by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1694-1700.
60. Wang, T. B., Jia, X. J., Wu, J. Direct determination of metals in organics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in aqueous matrices, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 33 (2003) 639-646.