

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Desenvolvimento de metodologia para determinação de
Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e V em amostras de água produzida
da indústria do petróleo através da técnica ICP OES
utilizando digestão por micro-ondas**

Taiane Rodrigues Penha

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2014**

Taiane Rodrigues Penha

Desenvolvimento de metodologia para determinação de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e V em amostras de água produzida da indústria do petróleo através da técnica ICP OES utilizando digestão por micro-ondas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Analítica.

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Geisamanda Pedrini Brandão Athayde.

**VITÓRIA
2014**

Desenvolvimento de metodologia para determinação de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e V em amostras de água produzida da indústria do petróleo através da técnica ICP OES utilizando digestão por micro-ondas

Taiane Rodrigues Penha

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 30/10/2014 por:

**Prof(a). Dr(a). Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora**

**Prof(a). Dr(a). Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof(a). Dr(a). Thais Delazare
Universidade Federal do Rio de Janeiro**

**Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, 30 de Outubro de 2014**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Penha, Taiane Rodrigues, 1984-
P399d Desenvolvimento de metodologia para determinação de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e V em amostras de água produzida da indústria do petróleo através da técnica ICP OES utilizando digestão por micro-ondas / Taiane Rodrigues Penha. – 2014.
74 f. : il.

Orientador: Geisamanda Pedrini Brandão Athayde.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Elementos traços. 2. Microondas. 3. Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente. 4. Água produzida. 5. Digestão ácida. I. Athayde, Geisamanda Pedrini Brandão. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Dedico este trabalho a minha mãe,
que compreendeu minhas visitas rápidas
e pelo apoio, incentivo e amizade.

AGRADECIMENTOS

À minha Mãe e aos meus irmãos.

À minha família.

Aos meus amigos.

Aos colegas de mestrado, por todo apoio e convivência.

Aos colegas do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA).

À minha orientadora Geisamanda, pela confiança no meu trabalho e por toda orientação.

À professora Maria Tereza, pela ajuda durante todo desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Química Analítica (LQA).

Ao LEA, Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) LabPetro/UFES.

Ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQUI).

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Depósito de sais insolúveis (incrustações) em coluna de produção....	19
FIGURA 2 – Processo de emissão	25
FIGURA 3 – Tipos de Nebulizadores	29
FIGURA 4 – Fonte de plasma indutivamente acoplado	31
FIGURA 5 – Espectro de emissão do cromo II 267,716 nm	48
FIGURA 6 – Espectro de emissão do selênio I 196,026 nm	48
FIGURA 7 – Espectro de emissão do níquel II 231,604 nm.....	49
FIGURA 8 – Espectro de emissão do cobalto II 228,616 nm.....	50
FIGURA 9 – Espectro de emissão do ferro II 238,204 nm	50
FIGURA 10 – Espectro de emissão do manganês II 257,610 nm.....	51
FIGURA 11 – Espectro de emissão do vanádio II 292,464 nm	52
FIGURA 12 – Espectro de emissão do cobalto II 238,892 nm.....	53
FIGURA 13 – Espectro de emissão do ferro II 259,939 nm	53
FIGURA 14 – Espectro de emissão do níquel I 232,003 nm.....	54
FIGURA 15 – Espectro de emissão do manganês II 294,920 nm.....	55
FIGURA 16 – Gráfico de pesos PC1xPC2.....	65
FIGURA 17 – Gráfico de escores PC1xPC2.....	65
FIGURA 18 – Dendograma das amostras distribuídas no sistema em relação às distâncias Euclidianas, utilizando o método de ligação de Ward's.....	66
FIGURA 19 – Dendograma dos parâmetros distribuídos no sistema em relação às distâncias dos coeficientes de correlação, utilizando o método de ligação de Ward's	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Programa de aquecimento para digestão assistida por micro-ondas..	39
TABELA 2 – Condições operacionais de análise do ICP OES configurado na vista axial.....	40
TABELA 3 – Programa de temperatura do forno para determinação de cromo	41
TABELA 4 – Programa de temperatura do forno para determinação de vanádio (ajustado para o equipamento Zeenit 700)	41
TABELA 5 – Comparação dos valores de sensibilidade (cps/ $\mu\text{g L}^{-1}$) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas de calibração construídas em HNO_3 2% v v ⁻¹ com diferentes salinidades.	43
TABELA 6 – Valores de recuperação (%) obtidos nos dois níveis de fortificação nos três meios de calibração (HNO_3 2% v v ⁻¹ com diferentes salinidades).....	44
TABELA 7 – Valores de recuperação (%) obtidos utilizando curva de analítica a 10‰ de salinidade nas condições otimizadas	44
TABELA 8 – Sensibilidades (cps/ $\mu\text{g L}^{-1}$) das curvas de calibração (CC) 10‰ de salinidade e das curvas de adição de analito (CAA), sem adição de PI, e seus respectivos coeficientes de correlação	45
TABELA 9 – Sensibilidades (cps/ $\mu\text{g L}^{-1}$) das curvas de calibração (CC) a 10‰ de salinidade e das curvas de adição de analito (CAA) com Sc como padrão interno para Fe e Mn e com Ir como padrão interno para o V.....	45
TABELA 10 – Valores de recuperação (%) obtidos utilizando curva de analítica a 10‰ de salinidade nas condições otimizadas.	46
TABELA 11 – Percentual de recuperação (%) obtido utilizando curva de analítica sem salinidade nas condições otimizadas (amostras com diluição de aproximadamente 15 vezes).....	47
TABELA 12 – Linhas de emissão para cada elemento em estudo	55
TABELA 13 – Valores de sensibilidade (cps/ $\mu\text{g L}^{-1}$) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas de calibração construídas em HNO_3 2% v v ⁻¹ com diferentes salinidades.	56

TABELA 14 – Valores de recuperação (%) obtidos nos dois níveis de fortificação nos dois meios de calibração (HNO ₃ 2% v v ⁻¹ com diferentes salinidades).....	57
TABELA 15 – Percentual de recuperação (%) obtido utilizando curva de analítica sem salinidade nas condições otimizadas.	58
TABELA 16 – Sensibilidade (cps/μg L ⁻¹) da curva de analítica sem salinidade (CC) e curva de adição de analito (AAC), sem e com adição de padrões internos nas condições otimizadas, e seus respectivos coeficientes de correlação.....	59
TABELA 17 – Percentual de recuperação (%) para Fe e Mn na vista radial, para curvas sem e com 10‰ de salinidade.	60
TABELA 18 – Valores de LD (μg L ⁻¹) e LQ (μg L ⁻¹) obtidos utilizando o procedimento proposto para determinação de Cr, Co, Fe, Mn, Ni, Se e V em água produzida, e valores de LD comparativos.....	61
TABELA 19 – Valores certificados e obtidos nos materiais de referência certificados de água de estuarina SLEW-2 e de água do mar NASS-5.	61
TABELA 20 – LD (μg L ⁻¹) e LQ (μg L ⁻¹) obtidos usando os procedimentos comparativos para determinação de Cr e V em água produzida, e os reportados nas referências.	62
TABELA 21 – Concentração de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se, V e salinidade de amostras de água produzida (incertezas no anexo A).....	63
TABELA 22 – Coeficiente de correlação de Pearson (r) para as variáveis em estudo	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- APDC-MIBK - pirrolidina ditiocarbamato de amônia - metil-isobutilcetona (*ammonium pyrrolidine dithiocarbamate – methyl isobutyl ketone*)
- BEC - concentração equivalente ao sinal de fundo (*background equivalent concentration*)
- BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
- COT - carbono orgânico total
- CPE - extração em ponto nuvem (*cloud point extraction*)
- DCP - plasma de corrente contínua (*direct current plasma*)
- ET AAS - espectrometria de absorção atômica com atomizador eletrotérmico (*electrothermal atomic absorption spectrometry*)
- F AAS - espectrometria de absorção atômica com chama (*flame atomic absorption spectrometry*)
- GF AAS - espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (*grafite furnace atomic absorption spectrometry*)
- HCA – análise de agrupamento hierárquico (*hierarchical cluster analysis*)
- HPA - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- HTP - hidrocarbonetos totais de petróleo
- ICP OES - espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)
- ICP-MS - espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)
- MIP - plasma induzido por micro-ondas (*microwave induced plasma*)
- PC – componente principal (*principle component*)
- PCA - análise de componentes principais (*principal component analysis*)
- PFA - perfluoroalcoxialcano (*perfluoroalkoxy alkanes*)
- PI - padrão interno (IS, *internal standard*)
- PW – água produzida (*produced water*)
- SDT - sólidos totais dissolvidos
- SPE - extração em fase sólida (*solid-phase extraction*)
- TFM – Tetrafluoretileno modificado (*tetrafluoro ethylene modified*)
- XRF - fluorescência de raios-x (*X-ray fluorescence*)

LISTA DE SÍMBOLOS

c - velocidade da luz

g L^{-1} - grama por litro

h - constante de Planck

Hz - Hertz

K - Kelvin

L min^{-1} - litro por minuto

m v^{-1} - massa por volume

mA - miliampere

mg L^{-1} - miligrama por litro

mL min^{-1} - mililitro por minuto

mm - milímetro

nm - nanômetro

$^{\circ}\text{C}$ - graus celsius

W - Watt

$\mu\text{g kg}^{-1}$ - micrograma por quilograma

$\mu\text{g L}^{-1}$ - micrograma por litro

$\mu\text{g mL}^{-1}$ - micrograma por mililitro

μL - microlitro

λ - comprimento de onda

ν - frequência da radiação em Hz

σ - número de onda, cm^{-1}

% - por cento (porcentagem)

‰ - por mil (permilagem)

RESUMO

O descarte ou reutilização da água produzida da indústria do petróleo é difícil por causa dos impactos ambientais causados devido à presença de alta salinidade e componentes tóxicos, ou pelo risco de obstrução nas colunas de produção devido à formação de incrustações que causam redução na produção de petróleo e enormes perdas no processo de extração. Assim, o conhecimento da composição química da água produzida é muito importante. O método proposto por este trabalho visa a determinação de elementos traço (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e V) em amostras de água produzida de petróleo por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) utilizando a digestão ácida assistida por micro-ondas para o preparo das amostras (15 g de amostra e 2 mL de HNO₃ concentrado). A curva analítica construída em HNO₃ 2% v v⁻¹ foi adotada para o método após verificar que não é necessário o uso de salinidade para equiparação de matriz. Para o elemento Ni, não há necessidade do uso de padrão interno, para os elementos Co, Cr, Fe, Mn e V os melhores resultados foram obtidos usando Sc como padrão interno. Para o elemento Se é recomendado o uso de Y como padrão interno. Os limites de detecção obtidos foram Co 0,67, Cr 1,2, Fe 2,3, Mn 0,49, Ni 1,9, Se 3,7 e V 5,5 µg L⁻¹; e os limites de quantificação foram Co 2,2, Cr 4,0, Fe 7,7, Mn 1,6, Ni 6,5, Se 12,4 e V 18,3 µg L⁻¹. A exatidão do procedimento foi verificada através de testes de recuperação em dois níveis de concentração (40 e 80 µg L⁻¹) e análise dos materiais certificados de referência de água estuarina SLEW-2 e de água do mar NASS-5. Bons valores de recuperação foram obtidos e não houve diferença significativa (95% de confiança) entre os resultados obtidos e os valores certificados dos materiais de referência.

Palavras-chave: Elementos traço. Água produzida. Digestão ácida. Micro-ondas. ICP OES.

ABSTRACT

The disposing or reuse of crude oil produced water is difficult because of the environmental impacts caused by presence of high salinity and toxic components, or by the risk of obstruction on the production columns due to crust formation, that cause reduced crude oil production and huge losses to extraction process. Thus, knowledge of chemical composition of these waters is very important. The method proposed in this work is intended for determining trace elements (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se and V) in crude oil produced water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) using microwave-assisted acid digestion for preparing the samples (15g of sample and 2mL of concentrated HNO₃). Analytical curve in 2% v/v HNO₃ was adopted as calibration method after verifying that is not necessary to use salinity for matrix matching. For element Ni there is no need of using internal standard, for elements Co, Cr, Fe, Mn and V the best results were achieved by using Sc as internal standard. For element Se, the use of Y as internal standard is recommended. The detection limits obtained were Co 0.67, Cr 1.2, Fe 2.3, Mn 0.49, Ni 1.9, Se 3.7 and V 5.5 $\mu\text{g L}^{-1}$; and the limits of quantification were Co 2.2, Cr 4.0, Fe 7.7, Mn 1.6, Ni 6.5, Se 12.4 and V 18.3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Procedure accuracy was verified through recovery tests at two concentration levels (40 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$) and analysis of reference certified materials SLEW-2 estuarine water and NASS-5 seawater. Good recovery contents were achieved and there was no significant difference (95% confidence) between obtained results and the certificate values for the reference materials.

Keywords: Trace elements. Produced water. Acid digestion. Microwave. ICP OES.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1.	Petróleo e água produzida	16
1.1.1.	Determinação de elementos traço em água produzida	21
1.2.	A técnica de ICP OES	23
1.2.1.	Emissão de energia	24
1.2.2.	Processo de emissão de uma amostra no ICP OES	26
1.2.3.	Instrumentação	27
1.2.3.1.	Sistema de introdução de amostras	27
1.2.3.2.	Tochas e conexões	30
1.2.3.3.	Plasma	31
1.3.	Preparo de amostras.....	33
1.3.1.	Digestão por micro-ondas.....	34
1.4.	Padrão Interno (PI).....	35
2.	OBJETIVOS.....	37
2.1.	Objetivo geral	37
2.2.	Objetivos específicos	37
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1.	Instrumentação.....	38
3.2.	Reagentes e soluções.....	38
3.3.	Amostras	39
3.4.	Procedimento	39
3.5.	Estudos comparativos	40
3.5.1.	Cromo.....	40
3.5.2.	Vanádio	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1.	Pré-tratamento da amostra.....	42
4.2.	Estudo do método de calibração	42
4.3.	Estudo das linhas de emissão.....	47
4.4.	Estudo do método de calibração (novas linhas).....	56
4.5.	Estudo da vista radial para Fe e Mn.....	59
4.6.	Figuras de Mérito	60
4.6.1.	Limites de detecção e quantificação.....	60
4.6.2.	Exatidão.....	61
4.7.	Estudos Comparativos	62

4.8. Determinação de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e V em amostras de água produzida da indústria do petróleo.....	63
4.9. Análise estatística dos dados.....	64
5. CONCLUSÕES.....	68
6. SUGESTÃO DE TRABALHO FUTURO.....	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
8. ANEXOS.....	75

1. INTRODUÇÃO

Uma característica importante em pesquisa e desenvolvimento de análises químicas é a necessidade de tornar os métodos com custo e eficiência adequados.¹

Além disso, a busca por novos modelos econômicos e tecnológicos diante das crescentes exigências e pressões da sociedade em relação à preservação ambiental, da forte concorrência num mercado cada vez mais globalizado e da preocupação dos acionistas com a saúde financeira de seus negócios impôs um novo desafio para as empresas: serem competitivas e sustentáveis ao mesmo tempo.²

Sendo o petróleo uma fonte energética de grande importância para a economia brasileira e mundial, este sempre foi alvo de fortes pesquisas.

1.1. Petróleo e água produzida

Petróleo é o termo usado para designar ambos, o óleo e o gás natural. É um produto da decomposição de matéria orgânica armazenada em sedimentos, que migra através de aquíferos e fica aprisionado em reservatórios.³

Ao longo de milhares de anos, grande quantidade de organismos animais e vegetais foi, lentamente, depositando-se no fundo dos lagos e mares. Pela ação do calor e da pressão, provocado pelo seguido empilhamento das camadas geológicas, estes depósitos orgânicos foram transformados, em função das transformações termoquímicas, em petróleo (óleo e gás). Assim, o petróleo é definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos sólidos, líquidos ou gasosos, dependendo das condições de temperatura e pressão a que estejam submetidos.³

Para haver acumulação de petróleo é necessária a existência de uma rocha capaz de gerar o óleo, a presença de uma rocha reservatório e de uma barreira capeadora com uma retenção tridimensional, que irão construir uma armadilha (ou trapa) para a acumulação do petróleo.³

A rocha reservatório é aquela com condições geológicas de armazenar o fluido. Geralmente, ela armazena fluidos na seguinte distribuição: uma capa de gás superior, uma capa de óleo intermediária e uma capa de água salgada inferior.³

A rocha capeadora é formada por rochas impermeáveis ou falhas provocadas pela movimentação das camadas terrestres, que não permitirão que os fluidos armazenados migrem para outras camadas de rochas.³

Assim os reservatórios de petróleo possuem óleo, gás e água.

A relação entre óleo e gás em um reservatório depende do grau que o óleo está saturado com o gás.

A água contida no reservatório é chamada água conata ou água de formação. Em campos marinhos (*offshore*) é geralmente hipersalina podendo chegar a concentrações de até 250 g L^{-1} de sólidos dissolvidos.⁴ A sua característica é determinada pela saturação e concentração dos sais dissolvidos e a composição destes.³

Além da água conata, óleo e gás, ainda existe a água de formações vizinhas (água do aquífero) que preenche todos os poros destas formações.

Como a composição das águas de formação é extremamente variável entre diferentes formações, ou mesmo entre diferentes poços da mesma formação, é indispensável um bom planejamento para a produção.⁵

Assim, as águas associadas ao petróleo devem ser submetidas a diferentes tipos de análise, algumas dependentes do local e da sua forma de obtenção. As análises mais comuns na superfície são: pH, densidade, resistividade da água e sólidos totais dissolvidos (SDT). Em geral, são determinados: Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba e Fe; quanto aos ânions, são reportados: cloreto, bicarbonato e sulfato. Também já foram publicados resultados sobre concentrações de B, Li, Pb, Zn, Br, SiO_2 , de gases dissolvidos (CO_2 , H_2S) e de ácidos orgânicos (acetato, propionato, butirato e valeriato), além dos indicadores isotópicos.⁶

O conhecimento da composição constitui excelentes traçadores, podendo revelar a dinâmica do fluxo subterrâneo, a mistura de fontes distintas e a origem da salinização dessas águas.⁴

Dentre as principais atividades de pesquisa das indústrias petrolíferas está a busca por racionalizar e aperfeiçoar os trabalhos de produção. Como o tempo de vida útil médio de um campo de petróleo é de 30 anos, aproximadamente, procura-se extrair o petróleo da maneira mais racional possível, para que este período não se reduza. É extraído, em média, apenas 25% (fator de recuperação), portanto, 75% do petróleo ficariam retidos esperando que novas técnicas capazes de aumentar a eficiência dos meios de extração sejam utilizadas. O fator de recuperação varia

segundo a natureza dos reservatórios (porosidade das rochas) e as características do petróleo (maior ou menor viscosidade). Para aumentar o fator de recuperação devem-se aplicar técnicas especiais, chamadas recuperação secundária e terciária, que consiste na injeção de água, gás, vapor ou substâncias especiais no interior do reservatório, para estimular a saída do petróleo. A injeção de água no poço vem sendo muito utilizada com este objetivo e a quantidade depende do tipo do petróleo, o tempo de exploração, das condições, do tamanho e da profundidade do reservatório.^{7,8} A utilização da técnica de injeção de água no poço faz com que a quantidade de água gerada durante o processo de extração de petróleo aumente.

Assim, a água produzida é, então, a água oriunda da mistura da água injetada no processo de extração do petróleo com a água originalmente presente no próprio reservatório (água conata + água do aquífero).⁶

Sabe-se que a água produzida é o principal resíduo gerado com a produção de petróleo e a proporção da quantidade de água gerada durante o processo de extração aumenta em relação à quantidade de petróleo que é extraído conforme o avanço pelo tempo de vida útil do poço.^{9,10}

O volume de água produzida gerado depende não só do tempo de exploração do poço como também de sua localização. Em campos *offshore* (em ambiente marinho) o volume é geralmente muito alto e sua descarga em corpos d'água de superfície é um grande problema para a indústria do petróleo.¹¹

Visto que o descarte e a aplicação dessas águas é difícil devido aos impactos ambientais ocasionados pela alta salinidade e demais componentes, sendo a maioria deles compostos tóxicos, e devido a alta variedade e complexidade da matriz,^{9,10} deve-se buscar sua reutilização, sendo a principal aplicação a reinjeção nos poços. Porém a reinjeção da água produzida pode causar problemas, devido a formação de incrustações nas colunas de produção (figura 1), causadas pelo depósito de sais insolúveis que se formam pela incompatibilidade da água de formação (com elevadas concentrações dos íons Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+}) e a água injetada (normalmente contendo altos teores do íon sulfato). As obstruções, assim formadas podem reduzir substancialmente a produção de petróleo e causar enormes prejuízos ao processo extrativo. Outros constituintes também indesejáveis por aumentar o potencial de incrustações são, por exemplo: chumbo, zinco, ferro, CO_2 e H_2S .⁶



Figura 1. Depósito de sais insolúveis (incrustações) em coluna de produção. (fotografia cedida pelo CENPES/Petrobras)

Assim, a caracterização da água produzida ajuda na avaliação do potencial de incrustações e nas decisões para sua remediação.⁶

Além disso, a água produzida pode ainda apresentar características muito corrosivas aos equipamentos utilizados na etapa de exploração de petróleo, devido a elevada salinidade e aos elevados teores de gases dissolvidos (H_2S e CO_2), sólidos em suspensão e óleo residual. Os produtos da corrosão podem obstruir o poço de injeção, o que exige um tratamento rigoroso para deixar a água produzida em condições adequadas para injeção em reservatórios de baixa permeabilidade.¹²

A composição química da água produzida varia de acordo com a natureza do reservatório de petróleo e, em menor extensão, pela maturidade do campo. Entre os compostos presentes, são encontrados sais inorgânicos dissolvidos, metais pesados, além de componentes dispersos de petróleo e outros compostos orgânicos. De um modo geral, a água produzida contém os mesmos sais que a água do mar, porém em razões e concentrações diferentes.¹³

Dentre os compostos inorgânicos, são encontrados vários cátions e ânions (como os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} e os ânions Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-), metais pesados (como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, vanádio, prata e zinco) e materiais radioativos (como Ba e Ra).¹⁴ Os metais como

cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco, são encontrados na maioria das vezes em concentrações maiores que as da água do mar.¹³

Entre os constituintes orgânicos, estão presentes os ácidos carboxílicos, fenóis e os hidrocarbonetos aromáticos, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os constituintes orgânicos da água produzida podem estar presentes tanto na forma dispersa como dissolvida, variando de acordo com a solubilidade de cada composto. As substâncias adicionadas durante a produção do petróleo, como biocidas, demulsificantes, inibidores de corrosão e outros também interferem em sua composição.¹³

Em caso de descarte, existem resoluções da Legislação Brasileira que devem ser seguidas. A Resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) nº 430/2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, ela complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357/2005.¹⁵ Enquanto que a Resolução CONAMA nº 393/2007 é específica para o gerenciamento de água produzida em plataforma. Pela Resolução CONAMA nº 393/2007, a água produzida somente poderá ser lançada, direta ou indiretamente, no mar desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e não acarrete ao mar, no entorno do ponto de lançamento, características diversas da classe de enquadramento para a área definida, com exceção da zona de mistura.¹⁶

As empresas operadoras de plataformas realizarão monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:¹⁶

I - compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;

II - radioisótopos: rádio-226 e rádio-228;

III - compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo - HTP através de perfil cromatográfico;

IV - toxicidade crônica da água produzida determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; e

V - parâmetros complementares: carbono orgânico total - COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.¹⁶

A Indústria Brasileira de Petróleo e Gás, no âmbito de sua atividade industrial e atendendo a política Nacional de Recursos Hídricos, adota diretrizes de uso eficiente da água e da preservação da poluição, em todas as etapas de sua cadeia produtiva.¹⁷

A integração entre o planejamento estratégico e a gestão ambiental tem se tornado importante não só na contribuição para a redução de custos, mas também na melhoria da imagem institucional das empresas perante a sociedade.¹⁷

Assim, a água produzida deve ser caracterizada e tratada com o objetivo de minimizar os impactos causados pelo reuso e/ou descarte, para controle e gestão das atividades de petróleo e gás.^{11,12}

1.1.1. Determinação de elementos traço em água produzida

A toxicidade e os efeitos de elementos traço que são perigosos para a saúde e meio ambiente tem atraído atenção no que se refere à poluição e aos campos nutricionais. Por exemplo, o Co, em pequenas quantidades (microtraços/ultra traços), é um elemento químico essencial, assim como o Cr, porém níveis excessivos desses elementos podem ser altamente tóxicos.

Os estudos de elementos traço também possui importância nas indústrias. O Fe, Mn, Cr e Ni, são importantes no estudo do processo de corrosão e o Ni, Se e V são elementos bem característicos no petróleo. Somado a isto, a determinação destes elementos na água produzida é importante na busca de uma correlação com o petróleo.

Como já apresentado anteriormente, a relevância da determinação dos constituintes da água, que é produzida junto com petróleo, é inquestionável. A quantificação (ou a interpretação de suas informações) será utilizada desde os estudos de avaliação e exploração até todos os processos de produção do poço (gerenciamento do reservatório, poço, água e prevenção das incrustações).⁶ Porém poucos trabalhos são encontrados na literatura para a determinação de elementos traço nesta matriz, sendo as determinações realizadas geralmente por técnicas espectrométricas, como a espectrometria de absorção atômica, que pode ser com chama (F AAS) ou com atomização eletrotérmica (ET AAS), e são normalmente mono elementares; e por técnicas multielementares, como espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de

massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e fluorescência de raios-x (XRF), podendo essas serem simultâneas ou sequenciais.¹⁸⁻²⁹

Rittenhouse et al. (1969)¹⁸ determinou elementos traço em amostras de água de formação proveniente de poços da bacia sedimentar do Canadá por espectrometria de absorção atômica (AAS) onde a determinação monoelementar de Sr, Zn, Mn, K, Rb e Li foi realizada diretamente nas amostras após diluição. Para os elementos Cu, Fe, Co, Cr e Ni foi necessário realizar a extração com APDC-MIBK e o extrato obtido foi evaporado e oxidado com HNO₃ a quente antes da diluição e análise.¹⁸

Kharaka et al. (1987)¹⁹ determinou uma série de metais, dentre os quais Fe, Mn, Pb, Zn, Al, Cd e Cu, em amostras de água de seis campos de óleo situados no Mississipi Central. Para as determinações foram utilizadas as técnicas de espectrometria de absorção e emissão atômica por chama após filtração, acidificação e diluição das amostras. Vanádio também foi determinado, mas por ICP OES com um alto limite de detecção de 0,25 mg L⁻¹.¹⁹

Além disso, Oliveira et al. (2005)²⁰ determinou chumbo, Cassella et al (2006)²¹ determinou vanádio, Oliveira et al (2008)²² determinou cromo e Cassella et al (2011)²³ determinou manganês em água produzida por ET AAS, utilizando modificadores químicos permanentes ou convencionais.²⁰⁻²³ Já Bezerra et al (2004)²⁴ determinou níquel por F AAS após pré-concentração por extração em ponto nuvem (CPE).²⁴ Enquanto que Freire e Santelli (2012)²⁵ determinaram cobalto, cobre, manganês, níquel e chumbo por F AAS, utilizando resina Chelex-100 ® para a eliminação da matriz e pré-concentração dos analitos.²⁵ Utilizando extração em fase líquida (APDC-MIBK), Dórea et al (2007)²⁶ determinou os elementos chumbo, cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco por F AAS.²⁶

Considerando agora técnicas multielementares de análise, Teixeira (2007)⁶ determinou níquel, vanádio, ferro, manganês e cobalto em água conata por ICP OES após grandes diluições (50 a 200 vezes) para diminuir as interferências, porém a determinação em baixas concentrações foi comprometida.⁶ Já Bezerra et al (2007)²⁷ determinou cádmio, cobalto, manganês e cromo por ICP OES após extração em ponto nuvem.²⁷ Enquanto Santelli et al (2012)²⁸ determinou cobalto, cádmio, chumbo, níquel e cobre por ICP-MS, após separação dos metais por extração em fase sólida (SPE).²⁸ Os procedimentos de preparo de amostra utilizando extração em ponto nuvem e extração em fase sólida possuem as vantagens de eliminar a

matriz e pré-concentrar os analitos, porém são bem trabalhosas. Bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, lítio, manganês, níquel, chumbo, vanádio e zinco foram determinados por ICP-MS, após digestão ácida e diluição da amostra em 200 vezes.¹² Finalizando, Pimentel et al (2008)²⁹ determinou vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco mercúrio e chumbo pela técnica XRF após procedimento de pré-concentração com APDC.²⁹

A maioria dos procedimentos acima referenciados utiliza técnicas monoelementares¹⁸⁻²⁶ ou procedimentos laboriosos de extração como pré-tratamento de amostra^{27,28,29}, o que torna a análise mais complexa, demorada e, em alguns casos, com maior custo.

1.2. A técnica de ICP OES

A espectroscopia de emissão se baseia na propriedade dos átomos neutros ou íons monoatômicos em estado gasoso de emitir, quando térmica ou eletricamente excitados, radiações com comprimentos de onda característicos nas regiões ultravioleta e visível. O conjunto das radiações emitidas por uma espécie constitui o seu espectro de emissão. A avaliação dos comprimentos de onda permite identificar os elementos emissores, assim como, a medida da intensidade das radiações pode servir para determinar as concentrações dos elementos presentes.³⁰

A análise via ICP OES permite determinações multielementares numa única operação, com grande sensibilidade.³¹

A espectroscopia de emissão por plasma oferece muitas vantagens quando comparada com a espectrometria de absorção por chama e eletrotérmica. As fontes de chama são menos satisfatórias porque as condições ótimas de excitação variam muito de elemento para elemento; são necessárias temperaturas muito altas para excitação de alguns elementos e baixas temperaturas para outros; e finalmente, a região da chama que dá origem a intensidades ótimas de linha varia de elemento para elemento. Outra vantagem das fontes de plasma mais energéticas é que elas permitem a determinação de baixas concentrações de elementos que tendem a formar compostos refratários (isto é, compostos como óxidos de boro, fósforo, tungstênio, urânio, zircônio e nióbio que são altamente resistentes à decomposição térmica). Além disso, as fontes de plasma permitem a determinação de não-metais, tais como cloro, bromo, iodo e enxofre.³²

Os espectros de emissão obtidos por fontes de plasma são, na maioria das vezes, muito complexos, sendo constituídos de centenas, ou às vezes milhares, de linhas. Essa abundância de linhas, embora vantajosa quando a informação qualitativa é desejada, aumenta a probabilidade de interferências de linhas espectrais na análise quantitativa. Conseqüentemente, a espectroscopia de emissão baseada em plasma requer equipamentos ópticos de alta resolução e mais caros do que os usados nos métodos de absorção com fontes de chama ou eletrotérmicas.³²

1.2.1. Emissão de energia

Um átomo no estado fundamental tem seus elétrons no menor estado de energia possível. Quando se aplica certa quantidade de energia ao átomo, ela será absorvida e ocorrerá a promoção de um elétron mais externo para um estado excitado. Como este estado é extremamente instável, o átomo retorna espontaneamente ao estado fundamental. A diferença energética entre os dois estados é liberada pelo elétron na forma de radiação que pode ser luminosa. Neste caso, a luz é emitida em comprimento de onda típico, característico de cada elemento químico.³¹

Se a energia absorvida por um átomo for grande o suficiente, um elétron pode ser completamente dissociado do átomo, formando um íon com carga positiva. A energia requerida para este processo, conhecido como ionização, é chamada de potencial de ionização, e é diferente para cada elemento. Os íons também possuem estado fundamental e excitado, absorvendo e emitido energia pelos mesmos processos de excitação e decaimento que os átomos.³¹

Todos os elementos têm seus próprios níveis de energia característicos, e conseqüentemente, seu conjunto de comprimentos de onda de absorção e emissão são únicos para cada elemento. Esta propriedade faz da espectrometria atômica uma técnica útil na determinação analítica elementar.³¹

Os comprimentos de onda das radiações luminosas emitidas pelos elétrons é inversamente proporcional ao espaçamento dos níveis de energia, ou seja, quanto maior o caminho para um elétron retornar ao estado fundamental, menor será o comprimento de onda produzido, conforme apresentado na figura 2.³¹

A intensidade da emissão de luz produzida está relacionada com a temperatura de aquecimento dos átomos.³¹

A energia do fóton emitido em uma transição eletrônica de retorno é dada por:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{Equação 1})$$

em que ΔE é a diferença de energia dos dois níveis envolvidos, E_2 a energia do nível mais alto, E_1 a energia do nível mais baixo, h a constante de Planck e ν a frequência da radiação em Hz; sendo a frequência da radiação emitida:

$$\nu = (E_2 - E_1)/h \quad (\text{Equação 2})$$

Em lugar da frequência, os espectroscopistas fazem largo uso do número de ondas σ . Entre frequência, número de ondas e comprimento de onda existe as relações:

$$1/\lambda = \sigma = \nu/c$$

$$\lambda\nu = c \text{ e } \lambda\sigma = 1$$

onde c é a velocidade da luz. O número de ondas é dado em cm^{-1} .³⁰

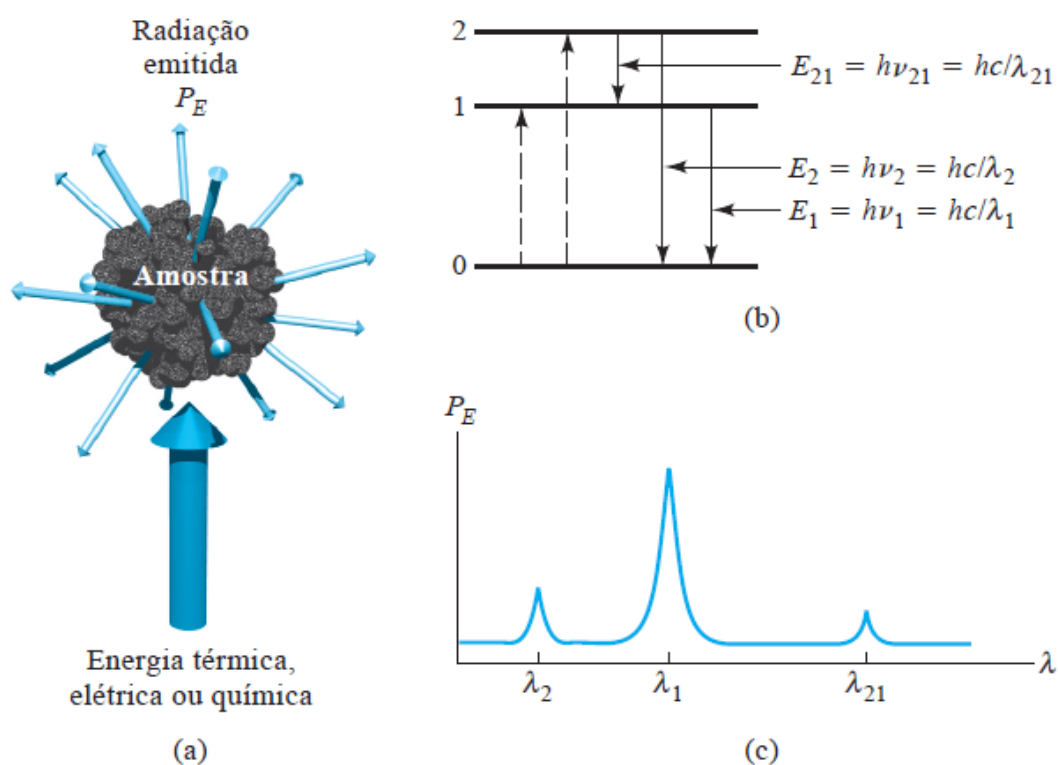


Figura 2. Processo de emissão. Em (a), a amostra é excitada pela aplicação de energia térmica ou elétrica. Esses processos não envolvem energia radiante e, portanto, são chamados processos não-radiativos. No diagrama de níveis energéticos (b), as linhas pontilhadas com setas apontadas para cima simbolizam esses processos de excitação não-radiativos, enquanto as linhas sólidas com setas apontadas para baixo indicam que o analito perde sua energia pela emissão de um fóton. Em (c), o espectro resultante é mostrado como uma medida de potência radiante emitida P_E em função do comprimento de onda, λ .³³

1.2.2. Processo de emissão de uma amostra no ICP OES

Um grupo complexo de eventos deve ocorrer para converter a amostra até a emissão de átomos livres e íons no plasma. Inicialmente a solução deve ser nebulizada, em seguida o aerossol contendo a amostra deve passar pelos processos de dessolvatação, vaporização, dissociação e atomização/ionização e excitação.³¹

A nebulização é o processo pelo qual uma pequena fração da amostra dissolvida é convertida num fino aerossol para ser introduzido no plasma. A eficiência da nebulização em converter a solução em aerossol é afetada por parâmetros como a viscosidade e a tensão superficial da amostra, fluxos de introdução de amostra e gases na câmara de nebulização, assim como tipos de câmaras de nebulização e nebulizadores.³¹

A dessolvatação toma uma apreciável fração dos poucos milissegundos disponíveis da sequência de eventos até a emissão de luz pelos átomos e íons. Gotículas do aerossol de tamanhos uniformes são dessolvatadas no início do plasma, entre 0,1 a 5 mm de altura do plasma. A potência do plasma e os fluxos de argônio podem alterar a eficiência do processo de dessolvatação.³¹

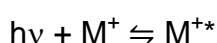
A vaporização de partículas sólidas após a dessolvatação é afetada pelos mesmos parâmetros que influenciam a dessolvatação. A vaporização apresenta características importantes na determinação de amostras complexas, onde a matriz pode alterar o comportamento do processo de atomização. As altas temperaturas produzidas pelo ICP OES proporcionam um meio favorável para a dessolvatação e vaporização, assim como a minimização de interferências.³¹

A dissociação dos compostos no plasma em átomos livres ou íons é fundamental para a ocorrência da atomização de modo uniforme e constante.³¹

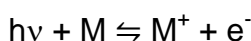
No estágio final, ocorrem ionização, excitação e finalmente a emissão de luz, que é quantificada pelo detector do instrumento.

Os mecanismos de reações que podem ocorrer simultaneamente no plasma são:

Excitação:



Ionização:



Emissão:



Onde:

$h\nu$ = energia do fóton;

M = átomo;

M^+ = íon;

M^* = átomo no estado excitado;

M^{+*} = íon no estado excitado;

e^- = elétron.

1.2.3. Instrumentação

1.2.3.1. Sistema de introdução de amostras

O sistema de introdução de amostras é composto por nebulizador e câmara de nebulização. O processo de introdução de amostra em solução tem início com a aspiração da amostra por bomba peristáltica, seguida da nebulização da amostra pelo fluxo de gás. A amostra líquida e o fluxo de gás se misturam, através de um nebulizador, de modo a produzir um aerossol no interior da câmara de nebulização. Após a nebulização, o aerossol formado é conduzido até a tocha do plasma.³¹

Os nebulizadores a serem usados dependerão da natureza da amostra e/ou do fato da solução conter sais, ácido fluorídrico ou solventes orgânicos etc. Cada tipo de amostra em solução possui propriedades físicas diferentes, como viscosidade, volatilidade e porcentagem de sólidos dissolvidos, podendo-se necessitar de diferentes procedimentos de nebulização para se obter alta eficiência no transporte da amostra até o plasma, ou ainda para a obtenção de alta precisão analítica.³¹ Assim, temos vários tipos de nebulizadores que podem ser usados, sendo os principais o concêntrico (tipo *Meinnard*), o de fluxo cruzado, o Babington

(nebulizador de fendas), o ultrassônico, o microconcêntrico, o de injeção direta e o *Mira Mist*.

O nebulizador concêntrico (tipo *Meinnard*) possui limitações quanto ao manuseio de amostras muito concentradas ou com partículas em suspensão, pois estas soluções provocam entupimentos no capilar interno; outra limitação é a utilização de amostras contendo ácido fluorídrico devido à reação que ocorre com o silício do nebulizador (figura 3.a).³¹

O nebulizador de fluxo cruzado possui dois capilares que se encontram em um ângulo de 90°, onde a amostra líquida é bombeada para encontrar o fluxo de argônio e realizar a nebulização (figura 3.b); é menos susceptível a entupimento sem relação ao nebulizador concêntrico.³¹

O nebulizador Babington (nebulizador de fendas) é normalmente utilizado para soluções contendo alta concentração de sólidos dissolvidos ou ácido fluorídrico, pois são confeccionados com polímeros flúor-carbonatados, o que permite sua utilização com soluções altamente corrosivas.³¹

O nebulizador ultrassônico é utilizado para análise de amostras com concentrações muito baixas, onde a sensibilidade dos nebulizadores convencionais não é suficiente (figura 3.c).³¹

O nebulizador microconcêntrico é, basicamente, um nebulizador concêntrico miniaturizado construído de teflon, que o torna resistente a ácido fluorídrico e ácidos concentrados. A principal vantagem deste nebulizador é o pequeno consumo de amostra, entre 2 e 100 $\mu\text{L min}^{-1}$, sendo ideal para trabalhos com amostras de pouco volume, como por exemplo, sangue, soro e suor.³¹

O nebulizador de injeção direta é um sistema de introdução de amostra constituído por uma válvula de injeção de amostra; foi projetado para introdução de pequenos volumes de amostra com alta eficiência.^{31,34}

E, finalmente, o nebulizador *Mira Mist* é um nebulizador pneumático de fluxo paralelo (figura 3.d). É muito robusto em relação aos problemas de entupimento, possibilitando o uso com soluções contendo alto teor de sólidos dissolvidos (aproximadamente 20%).

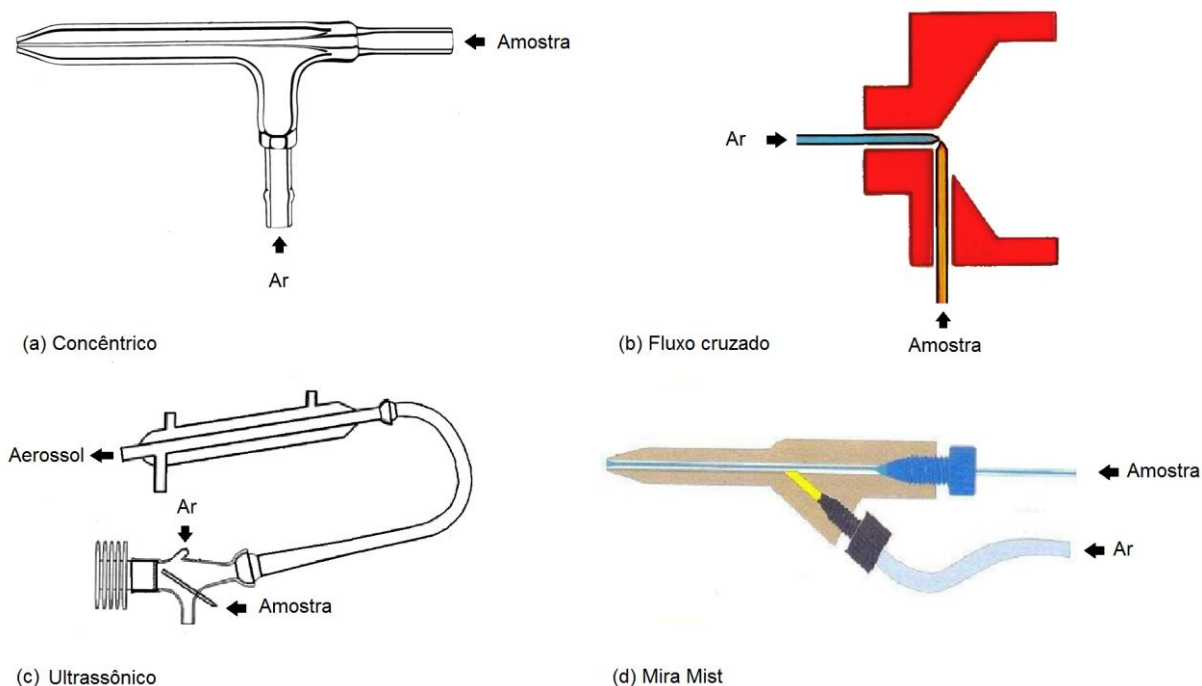


Figura 3. Tipos de Nebulizadores. (a) Nebulizador concêntrico. (b) Nebulizador de fluxo cruzado. (c) Nebulizador Ultrassônico. (d) Nebulizador do tipo *Mira Mist*.^{34,35}

Em relação a câmaras de nebulização, sua principal função é remover as gotas maiores formadas pelo processo de nebulização. A maior quantidade de uma amostra introduzida em um sistema de nebulização é direcionada para o dreno; somente 2% da amostra consegue passar pela câmara de nebulização e atingir o plasma.³¹

Existe uma grande variedade de câmaras de nebulização, dentre elas a refrigerada, a Sturman-Master, a Scott e a ciclônica.

A câmara refrigerada é utilizada para soluções com alto poder de evaporação, como gasolina e nafta. Consiste numa câmara de vidro, circundada por capa de vidro por onde uma solução refrigerante passa a uma temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, aumentando a eficiência de nebulização das amostras voláteis.³¹

A câmara Sturman-Master é utilizada para soluções aquosas em geral: ácidos, sodas, solventes orgânicos e ácido fluorídrico. Confeccionada em material inerte permite a formação de ciclones em seu interior que aumenta a eficiência de nebulização.³¹

A câmara Scott é utilizada para amostras gerais, apresenta dois tubos concêntricos, sendo o tubo interno aberto no fundo. No extremo oposto ao nebulizador tem o dreno, uma vez que a maior condensação de gotículas ocorre ao

chocar com a parede do fundo. O aerossol que não condensa, passa pela região entre os tubos e sobe para a tocha.^{31,34}

Enquanto que a câmara Ciclônica é utilizada para amostras com baixos teores de sólidos dissolvidos, é feita em vidro borosilicato e apresenta tamanho pequeno. Quando a amostra é introduzida, ocorre um ciclone da amostra com o argônio, aumentando de duas a cinco vezes a eficiência de nebulização.³¹

Assim, os sistemas de introdução de amostras mais utilizados necessitam, tradicionalmente, de amostras em solução. Uma alternativa para se evitar o processo de dissolução de amostras é a utilização de sistemas que possibilitem a análise de amostras sólidas. Estes sistemas podem acompanhar o ICP OES como acessórios, e substituem plenamente a função do nebulizador e da câmara de nebulização.³¹

1.2.3.2. Tochas e conexões

A tocha de um ICP OES é composta por três tubos concêntricos de quartzo, com finalidades distintas (figura 4). As tochas existentes para os instrumentos podem ser confeccionadas como uma peça única com os três tubos, ou ainda tochas desmontáveis, onde o tubo injetor pode ser substituído.³¹

O tubo intermediário é aquele pelo qual o fluxo de gás de alimentação é introduzido. O fluxo normal de trabalho de argônio que passa por este tubo é de 15 a 35 L min⁻¹. O tubo externo é o que recebe fluxo de argônio de 0,5 a 5 L min⁻¹. A finalidade do fluxo de argônio nesse tubo é promover refrigeração da tocha ao mesmo tempo que previne o depósito de sais na parede da tocha, confinando o plasma formado em uma única região. Um fluxo de oxigênio pode ser adicionado ao de argônio, com a finalidade de reagir com possíveis depósitos de carbono que ocorrem quando se utiliza o equipamento para análise em solventes orgânicos ou matrizes com carga orgânica. O fluxo de oxigênio adicionado varia de 0,05 a 0,5 L min⁻¹. E o tubo interno, também conhecido como tubo injetor, tem como função transportar o aerossol criado no sistema de introdução de amostras, para o interior do plasma. O diâmetro do tubo injetor afeta o tempo de residência e a dispersão da amostra no plasma. Tipicamente, tubos injetores de diâmetros grandes (1,2 mm) são utilizados para soluções aquosas e soluções que possuem alto teor de sólidos dissolvidos, porque evitam o bloqueio do fluxo devido à existência de possíveis partículas e/ou depósitos na sua extremidade.³¹

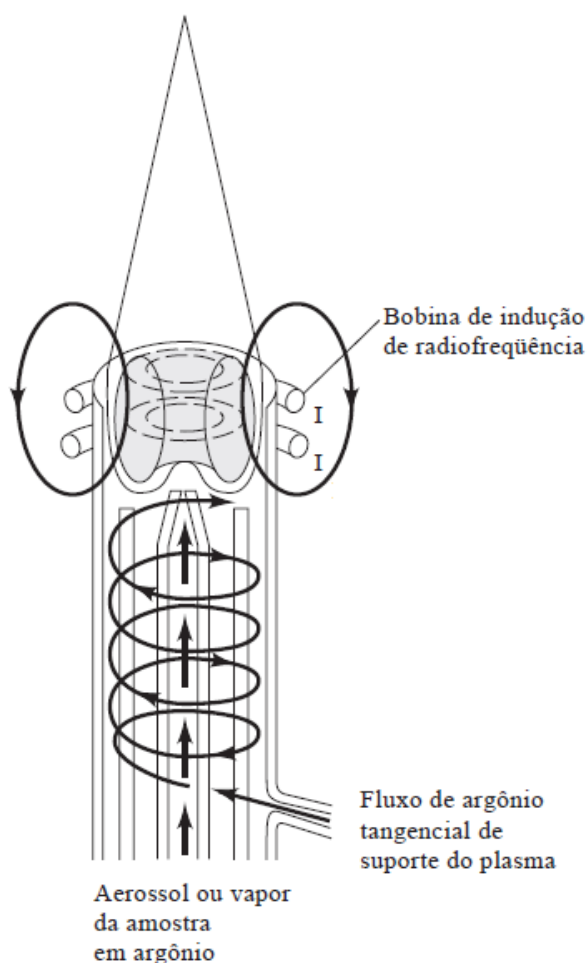


Figura 4. Fonte de plasma indutivamente acoplado. Tocha composta por três tubos concêntricos.³³

Tochas desmontáveis podem ser utilizadas com tubos injetores para finalidades distintas, como os tubos injetores de diâmetro pequeno (0,5 a 0,8 mm), que são utilizados na introdução de solventes orgânicos ou amostras com conteúdo orgânico, tubos injetores de alumina que são utilizados para amostras contendo ácido fluorídrico ou amostras provenientes do processo de fusão.³¹

1.2.3.3. Plasma

A técnica ICP OES requer fontes energéticas relativamente intensas, cujas funções são: fornecer a energia necessária para volatilizar a amostra e converter os componentes individuais em átomos ou íons monoatômicos isolados; e suprir energia suficiente para promover a excitação eletrônica das espécies atômicas ou iônicas.

As fontes energéticas devem ser suficientemente intensas para volatilizar materiais como ligas ou silicatos. Elas devem ser satisfatoriamente sensíveis, isto é, capazes de provocar a emissão de raios de elementos presentes em nível de traços.

O uso de plasma como fonte de excitação na espectroscopia de emissão, foi introduzido após estudos pioneiros de Greenfield, em 1964 e, Wendt & Fassel, em 1965 e é amplamente utilizado, pois atende as características exigidas.³⁰

O plasma é um gás altamente energizado e uma fração significativa de seus átomos ou moléculas se acha ionizada, contendo uma concentração significativa de elétrons e cátions.^{30,31,36}

Em um plasma de argônio, frequentemente empregado para análise por emissão, os íons argônio e elétrons são as principais espécies condutoras, embora os cátions da amostra também estejam presentes em menor quantidade. Os íons argônio, uma vez formados em um plasma, são capazes de absorver energia suficiente para manter a temperatura em um nível no qual ionizações adicionais sustentam o plasma, indefinidamente; temperaturas maiores que 10000 K são encontradas.³²

Três tipos de plasma de alta temperatura são encontrados: plasma indutivamente acoplado (ICP – *inductively coupled plasma*), plasma de corrente contínua (DCP – *direct current plasma*) e o plasma induzido por micro-ondas (MIP – *microwave induced plasma*).³² Na prática, a fonte de plasma indutivamente acoplado foi a mais bem sucedida na sua hifenação com espectrometria de emissão óptica (ICP OES) e com espectrometria de massas (ICP-MS).³⁴

Na teoria, todos os elementos da tabela periódica podem ser analisados por ICP. Na prática há restrições, não podendo ser analisados elementos produzidos artificialmente, gases inertes e oxigênio, devido às propriedades físicas e espectrais. A alta temperatura produzida pelo ICP possibilita a determinação de modo extremamente sensível de alguns elementos que, normalmente, apresentam grandes dificuldades em outras técnicas analíticas, como materiais refratários, terras raras e elementos leves, como o boro.³¹

A técnica de ICP OES e outros métodos de análise espectroquímica são tipicamente sujeitos a erros, devido à quatro tipos de interferência: interferência física, devido a alterações na viscosidade, densidade e tensão superficial da solução; interferência química, devido à geração de compostos que têm baixa eficiência da atomização; interferência espectral, devido à, por exemplo,

sobreposição de linhas de emissão/absorção; e interferência de ionização, devido a mudanças no estado de equilíbrio de ionização.

A técnica ICP OES é significativamente afetada pela interferência física e interferência espectral, mas relativamente menos afetada pelos outros dois tipos de interferência. No entanto, a interferência de ionização é conhecida por afetar ICP OES quando os elementos coexistentes são elementos facilmente ionizáveis, tais como metais alcalinos.

Assim, mesmo sendo uma técnica multielementar, com a técnica ICP OES não é possível quantificar muitos elementos num mesmo procedimento analítico. Alguns elementos sofrem interferências de outros, não sendo bem quantificados no ICP OES, como por exemplo, Na e K, sendo elementos facilmente ionizáveis.³⁷

1.3. Preparo de amostras

A determinação de elementos traço em água produzida não é uma tarefa simples, pois a alta salinidade e a carga orgânica das amostras dificultam a aplicação das técnicas habituais de análise. E devido à complexidade e variabilidade da matriz da água produzida, um pré-tratamento para reduzir as interferências provocadas pelo efeito de matriz da salinidade e dos compostos orgânicos é requerido.

Sendo assim, a primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando a sua preparação para progredir nas etapas que formam uma análise química. Idealmente, um procedimento de digestão de uma amostra deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de grande número de amostras e, finalmente, produzir resultados precisos e exatos. Mesmo amostras líquidas podem necessitar de um preparo prévio para a análise. Assim, a maneira de se preparar uma amostra para a análise depende da sua natureza, do analito que se quer determinar, bem como da sua concentração, do método de análise e, por fim, da precisão e exatidão desejadas.³⁸

Em algumas situações, a amostra necessita de separação e/ou de pré-concentração antes da determinação analítica. Procedimentos de pré-concentração e eliminação de matriz utilizando várias técnicas de separação analítica têm sido propostos para análise em águas salinas, como a extração em ponto nuvem, extração em fase sólida, extração líquido-líquido, etc.²⁴⁻²⁸ Porém esses

procedimentos são laboriosos, tornando a análise mais complexa, com maior risco de perdas e contaminações, podendo ainda gerar um alto consumo de tempo e aumento de custo.

Outro procedimento para preparo de amostra é mineralização ácida, podendo ser realizado em sistema aberto ou fechado. O sistema aberto geralmente exige intenso trabalho e tempo e está sujeito a perdas do analito e/ou contaminações. Já o sistema fechado pode utilizar aquecimento térmico por bloco digestor (baixas pressões) ou empregar a radiação por micro-ondas como fonte de energia para a mineralização de amostras, sendo esta última uma alternativa aos procedimentos convencionais já que reduz o tempo de preparo de amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação. Devido a isso, esta técnica de preparo de amostras vem sendo empregada em uma grande variedade de amostras.^{38,39}

1.3.1. Digestão por micro-ondas

Os procedimentos de digestão assistidos por micro-ondas podem ser implementados, permitindo a calibração com soluções aquosas para determinação dos analitos de interesse em matrizes orgânicas complexas.⁴⁰

A técnica de preparação de amostra usando radiação por micro-ondas tem sido aplicada para uma variedade de amostras, como amostras geológicas, biológicas, ambientais, alimentos e materiais sintéticos, devido à rapidez e eficiência na digestão.³⁹

Materiais de alta resistência mecânica, como TEFLON PFA e TFM, permitem que se trabalhe com recipientes fechados a pressões elevadas e, conseqüentemente, temperaturas mais elevadas, que podem ser monitoradas continuamente. O conhecimento da pressão e da temperatura permite que se interfira automaticamente nas etapas do processo de digestão. Desta forma, é possível determinar experimentalmente a duração e a potência mais adequadas de cada etapa para a digestão da amostra.⁴¹

Em geral, as vantagens preconizadas para digestões assistidas por micro-ondas em frascos de digestão fechados são semelhantes àquelas para os sistemas fechados de alta pressão com aquecimento convencional (blocos de digestão), quando comparados com sistemas abertos: maior eficiência na dissolução em altas temperaturas; risco reduzido de perdas de analitos por volatilização; risco reduzido

de contaminações devidas ao ambiente de trabalho; e menor consumo de reagentes de alta pureza.⁴¹

Entre as desvantagens inerentes aos sistemas fechados que empregam os materiais mencionados, é que, geralmente, não se pode digerir massas de amostra muito elevadas, porque a pressão interna que se desenvolve dentro da bomba depende da pressão de vapor do ácido empregado e da pressão resultante causada pelos produtos gasosos gerados nas reações de decomposição. No caso de materiais orgânicos, sabe-se que o CO_2 é o principal produto gasoso gerado, com pressão parcial proporcional à massa de carbono na amostra.⁴¹ E quando reagentes concentrados são utilizados, uma alta concentração de ácido permanece na solução digerida e uma subsequente etapa de diluição para a redução do excesso de acidez pode ser necessária para evitar interferências em algumas técnicas de determinação. Uma forma simples para superar este problema é o uso de soluções de ácido diluído para as digestões. No entanto, em geral, este emprego pode ser limitado devido à perda de eficiência na decomposição da matriz da amostra, resultando em elevadas concentrações de compostos de carbono na solução digerida, que podem causar interferências na etapa da determinação. Por outro lado, vasos (recipientes) com O_2 pressurizado tem sido propostos para permitir a utilização de soluções de HNO_3 diluído sem diminuir a eficiência da digestão.⁴²

Deve-se lembrar que altíssimas pressões poderão ser observadas, utilizando-se somente um ácido ou somente água dentro do frasco fechado, porque as pressões de vapor do ácido ou da água aumentam consideravelmente com a temperatura.⁴¹

1.4. Padrão Interno (PI)

O uso padrão interno (PI) é aplicado para corrigir variações no sinal analítico, minimizando as interferências de matriz. No método do padrão interno, uma quantidade conhecida da espécie que atua como referência é adicionada a todas as amostras, padrões e brancos. Então, o sinal de resposta passa a ser a razão entre o sinal do analito e o do padrão interno.³³

Além disso, como padrão interno sofre os mesmos processos que os analitos (tais como a nebulização e transporte), as flutuações que possam ocorrer devido a essas interferências podem ser compensados.²⁷

A principal vantagem do padrão interno é melhorar a precisão e exatidão dos

resultados.⁴³

Erros na determinação de concentrações por ICP OES podem ocorrer quando a composição química (matriz) da amostra é diferente dos padrões. A sensibilidade do analito (intensidade de emissão/concentração) pode ser dependente da matriz. A magnitude e direção (aumento ou diminuição) das mudanças na sensibilidade induzida pela matriz podem depender do analito e da linha de emissão do elemento, da identidade e concentração da matriz da amostra e das condições experimentais, como fluxo do gás de nebulização e diâmetro do injetor, etc.⁴⁴

Possíveis interferências podem ser geradas pela utilização de soluções ácidas em técnicas espectrométricas. Os efeitos dos ácidos podem ser classificados em dois grandes grupos: os efeitos físicos e os processos que ocorrem no plasma. Os efeitos físicos são provenientes das propriedades que os ácidos conferem a solução. Mudanças na viscosidade e tensão superficial causada pelos ácidos levam a variação nas taxas de aspiração e nebulização, enquanto a densidade e volatilidade afetam o transporte do aerossol através da câmara de nebulização. O uso de padrão interno pode corrigir as interferências de transporte causadas por alguns ácidos ou mistura de ácidos.⁴⁰

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver metodologia para determinação de cobalto, cromo, ferro, manganês, níquel, selênio e vanádio em amostras de água produzida da indústria de petróleo através da técnica espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) utilizando digestão por micro-ondas.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar procedimentos de preparo de amostras;
- Verificar as condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), garantindo uma boa performance analítica, como precisão, exatidão e sensibilidade;
- Analisar diferentes amostras de água produzida da indústria de petróleo utilizando o procedimento analítico otimizado e procedimentos comparativos;
- Buscar correlação entre as concentrações dos elementos em estudo;
- Disponibilizar uma metodologia adequada para determinação de cobalto, cromo, ferro, manganês, níquel, selênio e vanádio em amostras de água produzida da indústria de petróleo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

Para a determinação dos elementos foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) modelo Optima 7000 Dual View (PerkinElmer, USA).

O pré-tratamento das amostras de água produzida foi realizado através de mineralização ácida utilizando um sistema de digestão por micro-ondas com vaso fechado Multiwave 3000 e rotor 16MF100/HF100 (Anton Paar, Austria).

Todas as pesagens necessárias foram realizadas em uma balança analítica ED224S (Sartorius Weighing Technology, Goettingen, Alemanha) com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$.

Nos estudos comparativos, utilizou-se o espectrômetro de absorção atômica operado no modo de atomização em forno de grafite (GF AAS) modelo Zeenit 700 (Analytik Jena, Alemanha).

3.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultra pura, tipo 1+ (PURELAB Ultra Mk 2, ELGA, UK). O HNO_3 65 % m v^{-1} (SYNTH, Brasil) foi purificado em um destilador de ácido Subboiling Distillacid BSB939 IR (BERGHOF, Alemanha).

As soluções padrões dos elementos em análise (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e V) foram preparadas pela diluição adequada com HNO_3 2% v v^{-1} de uma solução multielementar PlasmaCAL QC Standard 3 140-102-051 (SCP SCIENCE, Canadá) contendo os elementos em concentração 100 mg L^{-1} em HNO_3 5% v v^{-1} .

As soluções dos elementos usados como padrão interno escândio (Sc), ítrio (Y) e irídio (Ir) foram preparadas pela diluição adequada com HNO_3 0,2% v v^{-1} de soluções padrões monoelementares de Sc 1000 mg L^{-1} em HNO_3 4% v v^{-1} (SCP SCIENCE, Canadá), Y 1000 mg L^{-1} em HNO_3 4% v v^{-1} (SCP SCIENCE, Canadá) e Ir 1000 mg L^{-1} em HNO_3 4% v v^{-1} (SCP SCIENCE, Canadá), respectivamente.

Para os procedimentos comparativos, a solução do modificador químico paládio 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foi preparada por diluição da solução padrão de Pd 10,00 $\pm 0,2$ g L^{-1} em HNO_3 15% v v^{-1} (MERCK, Alemanha) com HNO_3 1% v v^{-1} , a solução do

modificador $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ foi preparada pela diluição com água ultra pura de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 10% m v^{-1} (PerkinElmer Pure, USA), e a solução do modificador HF 50% v v^{-1} foi preparada pela diluição de HF concentrado destilado com água.

Foi utilizado para preparo das soluções salinas NaCl P.A. ACS (99%, Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

Foi usado Argônio (99,9992%, Air Products, São Paulo, Brasil) como gás de plasma, gás de nebulização e gás auxiliar. Nitrogênio (99,99%, Air Products, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de corte (*shear gas*) e Nitrogênio (99,9992%, Air Products, São Paulo, Brasil) como gás de purga.

3.3. Amostras

As amostras de água produzida empregadas neste trabalho (salinidade variando de 709 a 221563 mg L^{-1} de NaCl) foram fornecidas pelo Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologia para Análise de Petróleo (LabPetro) da Universidade Federal do Espírito Santo onde foram adequadamente identificadas, preservadas e armazenadas.

3.4. Procedimento

O pré-tratamento consistiu em digerir 15 g da amostra com 2 mL de HNO_3 concentrado em um sistema de micro-ondas com vaso fechado.⁴⁵ O programa de aquecimento foi realizado em dois estágios de potência de acordo com os parâmetros apresentados na tabela 1. Este procedimento foi adaptado do método 3030K, Clesceri e Greenberg (2005)⁴⁶, que preconiza a digestão por micro-ondas de águas e águas residuais.⁴⁶ Após a digestão, a amostra foi transferida quantitativamente para tubo de polipropileno de 50 mL, no qual foi adicionado 0,250 mL dos padrões internos escândio 100 mg L^{-1} e ítrio 100 mg L^{-1} , e aferida para 50,0 mL com HNO_3 0,2% v v^{-1} .

Tabela 1. Programa de aquecimento para digestão assistida por micro-ondas.

Etapas	Potência (W)	Tempo (min)
1	545	10
2	344	10
Ventilação	-	60

A curva de analítica utilizada foi preparada através de diluições adequadas da solução padrão multielementar 10 mg L^{-1} contendo os elementos Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e V com solução de HNO_3 2% v v⁻¹.

Após preparo das amostras, as análises foram realizadas por ICP OES, executado na configuração axial e condições operacionais previamente otimizadas (tabela 2). Os comprimentos de onda analíticos utilizados foram: Co II (238,892 nm), Cr II (267,716 nm), Fe II (259,939 nm), Mn II (294,920 nm), Ni I (232,003 nm), Se I (196,026 nm), V II (292,464 nm), Sc II (361,383 nm) e Y II (371,029 nm), onde I e II representam linha de emissão atômica e linha de emissão iônica, respectivamente.

Tabela 2. Condições operacionais de análise do ICP OES configurado na vista axial.⁴⁷

Parâmetro Instrumental	
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Mira Mist
Injetor	Alumina 0,80mm i.d.
Tocha	Uma fenda
Posição da tocha	+1
Gerador de radiofrequência (MHz)	40
Potência de radiofrequência (kW)	1,4
Fluxo gás de plasma (L min^{-1})	15
Fluxo gás de nebulização (L min^{-1})	1,0
Fluxo gás auxiliar (L min^{-1})	0,5
Taxa de aspiração da amostra (mL min^{-1})	1,2
Tempo de estabilização do instrumento (s)	45

3.5. Estudos comparativos

3.5.1. Cromo

A amostra foi analisada diretamente no GF AAS, após acidificação para pH aproximadamente 2, utilizando HNO_3 concentrado. Foi utilizado tubo de grafite do tipo *wall*, argônio como gás carreador e de proteção e as condições instrumentais de operação foram: corrente da lâmpada de catodo oco de Cr de 4 mA, fenda com 1,2 nm e comprimento de onda de 359,4 nm. Para determinação do cromo, 20 μL de amostra ou solução padrão foi pipetada para o forno de grafite, seguido da injeção de 10 μL de uma solução de HF 50% v v⁻¹ e 10 μL de uma solução de Pd 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$.²² O programa de temperatura do forno usado está apresentado na tabela 3.

Tabela 3. Programa de temperatura do forno para determinação de cromo.²²

Passo	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo de Permanência (s)	Fluxo Argônio (mL min ⁻¹)
Secagem	80	1	0	Max
	140	40	5	Max
Pirólise	1200	1	15	Max
Atomização	2600	1	6	0
Limpeza	2700	1	4	Max

3.5.2. Vanádio

A amostra foi analisada diretamente no GF AAS, após acidificação para pH aproximadamente 2, utilizando HNO₃ concentrado. Foi utilizado tubo de grafite do tipo *wall*, argônio como gás de proteção e as condições instrumentais de operação foram: corrente da lâmpada de catodo oco de V de 5 mA, fenda com 0,5 nm e comprimento de onda de 318,4 nm; método adaptado para o equipamento Zeenit 700. Para determinação do vanádio, 20 µL de amostra ou solução padrão foi pipetada para o forno de grafite, seguido da injeção de 10 µL de uma solução de NH₄H₂PO₄ 1000 µg mL⁻¹.²¹ O programa de temperatura do forno usado está apresentado na tabela 4.

Tabela 4. Programa de temperatura do forno para determinação de vanádio (ajustado para o equipamento Zeenit 700).²¹

Passo	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo de Permanência (s)	Fluxo Argônio (mL min ⁻¹)
Secagem	80	1	5	Max
	140	40	5	Max
Pirólise	1500	1	10	Max
Atomização	2650	1	10	0
Limpeza	2700	1	4	Max

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Pré-tratamento da amostra

Foram realizados dois diferentes procedimentos de preparo de amostra.

Testou-se a análise direta das amostras somente diluindo (sem digestão) e a análise das amostras digeridas.

Para a amostragem direta, com a análise de apenas duas amostras ocorreu formação de depósito no sistema de introdução de amostras, causando instabilidade das intensidades e impedindo a análise de outras amostras, sendo necessário desmontar e limpar todo o sistema do ICP OES (mangueiras, nebulizador, injetor, tocha e janelas). Visto que as amostras possuem carga orgânica, a análise direta não é aconselhável por ICP OES, a não ser que seja adicionado um fluxo de oxigênio ao de argônio, com a finalidade de evitar a formação de depósitos de carbono provenientes dos compostos orgânicos.³¹ Vale ressaltar que o equipamento utilizado não possui injeção de oxigênio.

Para as amostras digeridas, o procedimento de preparo da amostra foi baseado no método 3030K que preconiza a digestão por micro-ondas de amostras de águas e águas residuais.⁴⁶ Foi usada a mesma relação de massa de amostra e volume de HNO₃, porém usando quantidades aproximadamente três vezes menor, visando uma redução no consumo de amostra e de ácido. Foi pesado 15 g de amostra, diretamente nos tubos digestores, ao invés de usar volume, visto que as amostras são oleosas e poderiam ficar retidas na vidraria volumétrica. Visto que, segundo o método 3030K, após a digestão a amostra não pode ter perda de massa superior a 10%,⁴⁶ a perda de massa foi monitorada e em todas as digestões foram obtidos valores menores que 4%.

Para a amostra digerida, sete amostras foram analisadas em duas diluições: 3 e 15 vezes. Para diluição de 15 vezes, a maioria dos resultados dos elementos estudados ficaram abaixo do limite de detecção (LD). Assim a diluição de aproximadamente 3 vezes foi adotada para os posteriores estudos.

4.2. Estudo do método de calibração

Curvas analíticas usando soluções obtidas a partir da diluição da solução padrão multielementar com HNO₃ 2% v v⁻¹ sem e com salinidade (10‰ e 40‰ de

cloreto) foram construídas visando verificar a necessidade de equiparação de matriz para a calibração do método. A tabela 5 apresenta os valores de sensibilidade e coeficiente de correlação (R^2).

Considerando os valores de sensibilidade das curvas analíticas obtidos percebe-se que o meio a 10‰ de salinidade (9122 mg L⁻¹ NaCl) apresenta sensibilidade próxima à do meio sem salinidade, no entanto para o meio a 40‰ de salinidade (36487 mg L⁻¹ NaCl) há uma queda significativa. Esta discrepância é devida a um maior teor de sólidos dissolvidos o que afeta a geração do aerossol na introdução da amostra no plasma e, conseqüentemente, diminui a eficiência de atomização/ionização para subsequente excitação.

Tabela 5. Comparação dos valores de sensibilidade (cps/ μ g L⁻¹) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas de calibração construídas em HNO₃ 2% v v⁻¹ com diferentes salinidades.

Elemento	Salinidade					
	0‰		10‰		40‰	
	Sensibilidade	R^2	Sensibilidade	R^2	Sensibilidade	R^2
Co	21,19±0,18	0,9998	22,90 ± 0,21	0,9997	16,35 ±0,36	0,9986
Cr	15,02±0,09	0,9999	15,62 ± 0,05	1,0000	13,41 ± 0,41	0,9973
Fe	34,70±0,13	1,0000	31,82 ± 0,67	0,9987	25,20 ±0,59	0,9984
Mn	240,35±1,42	0,9999	209,07± 1,07	0,9999	169,92± 4,56	0,9978
Ni	16,31±0,06	1,0000	16,52 ± 0,12	0,9998	11,58 ± 0,31	0,9979
Se	1,89±0,02	0,9995	1,67 ± 0,02	0,9996	1,09 ± 0,03	0,9974
V	24,01±0,77	0,9969	18,75 ± 0,79	0,9948	12,08 ± 1,88	0,9322

Utilizando as curvas de calibração construídas nos diferentes meios (tabela 5), realizou-se teste de recuperação em uma amostra de água produzida fortificada com os elementos em estudo nas concentrações de 50 μ g L⁻¹ e 100 μ g L⁻¹.

O percentual de recuperação obtido (tabela 6) se aproximou a 100% para a maioria dos resultados em todas as condições e para todos os elementos, exceto para V.

Com o objetivo de buscar melhores resultados, principalmente para V foi avaliado a necessidade de padronização interna. O uso de padrão interno (PI) é aplicado para corrigir variações no sinal analítico, minimizando interferências (matriz, transporte, nebulização,...). Foram testados como padrão interno: escândio (Sc), ítrio (Y) e irídio (Ir) em concentração de 1 mg L⁻¹.

Tabela 6. Valores de recuperação (%) obtidos nos dois níveis de fortificação nos três meios de calibração (HNO_3 2% v v⁻¹ com diferentes salinidades).

Salinidade da curva	Amostra Fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)						
		Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Se	V
0‰	PW1+50	101,0±4,5	96,2±0,4	97,4±4,5	98,2±1,8	103,1±4,7	83,9±3,9	113,4±11,7
	PW1+100	104,7±2,0	97,9±1,3	94,4±4,1	96,1±1,9	98,3±1,4	89,6±0,2	85,6±0,2
10‰	PW1+50	96,9±2,7	101,0±3,6	130,2±8,7	119,5±0,5	102,0±3,4	102,1±7,8	132,3±13,1
	PW1+100	96,4±1,6	101,1±1,3	114,2±3,9	115,6±0,1	100,0±0,9	94,5±1,8	132,2±3,2
40‰	PW1+50	103,1±2,1	78,5±2,2	92,4±2,9	104,1±1,5	104,7±7,6	120,9±19,7	82,3±53,0
	PW1+100	103,1±0,9	81,5±3,2	89,5±2,7	102,6±2,3	105,4±0,9	110,4±8,9	74,0±0,6

Analisando os resultados obtidos verificou-se que utilizando a curva sem salinidade, a adição dos padrões internos Sc ou Y não resultou em melhores valores de recuperação quando comparada a curva sem salinidade e sem adição de padrão interno.

Para a curva a 10‰ de salinidade, a adição do padrão interno Sc apresentou melhores valores de recuperação para Fe e Mn. A utilização de Y não resultou em melhoras, enquanto que o Ir melhorou a recuperação para V.

A padronização interna não foi eficiente para melhorar o percentual de recuperação na curva de analítica a 40‰ de salinidade.

Desta forma, uma boa recuperação é alcançada utilizando a curva sem salinidade e sem adição de padrão interno, mas os melhores resultados, considerando principalmente Se e V, foram obtidos utilizando curva a 10‰ de salinidade: sem padrão interno para Co, Cr, Ni e Se; com Sc como padrão interno para Fe e Mn e com Ir como padrão interno para V (tabela 7).

Tabela 7. Valores de recuperação (%) obtidos utilizando curva de analítica a 10‰ de salinidade nas condições otimizadas.

Amostra Fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)						
	Sem padrão interno				Sc		Ir
	Co	Cr	Ni	Se	Fe	Mn	V
PW1+50	96,9 ± 2,7	101,0 ± 3,6	102,0 ± 3,4	102,1 ± 7,8	110,5 ± 5,4	108,2 ± 0,1	100,8 ± 9,9
PW1+100	96,4 ± 1,6	101,1 ± 1,3	100,0 ± 0,9	94,5 ± 1,8	101,3 ± 2,2	105,7 ± 1,8	100,3 ± 2,7

Para avaliar se realmente as condições estabelecidas para a calibração do método estão corrigindo de forma eficiente as interferências de matriz, curvas de

adição de analito foram construídas, sem (tabela 8) e com (tabela 9) a adição de padrão interno.

Tabela 8. Sensibilidades ($\text{cps}/\mu\text{g L}^{-1}$) das curvas de calibração (CC) 10‰ de salinidade e das curvas de adição de analito (CAA), sem adição de PI, e seus respectivos coeficientes de correlação.

Elemento	CC 10‰ salinidade		CAA	
	Sensibilidade	R ²	Sensibilidade	R ²
Cr	15,62 ± 0,05	1,0000	15,81 ± 0,12	1,0000
Co	22,90 ± 0,21	0,9997	22,07 ± 0,49	1,0000
Fe	31,82 ± 0,67	0,9987	38,56 ± 3,50	0,9918
Mn	209,07 ± 1,07	0,9999	243,96 ± 5,16	0,9996
Ni	16,52 ± 0,12	0,9998	16,58 ± 0,20	0,9999
Se	1,67 ± 0,02	0,9996	1,58 ± 0,07	0,9978
V	18,75 ± 0,79	0,9948	24,67 ± 0,02	1,0000

Realizando o Test t-Student (p -valor 0,05) verificou-se que as sensibilidades entre as curvas de adição de analito e as de calibração externa 10‰ de salinidade, sem padrão interno (tabela 8), não são estatisticamente diferentes para Cr, Co, Ni e Se. Para os casos onde foram observadas diferenças significativas (Fe, Mn e V) foi avaliado o uso dos padrões internos previamente otimizados. Realizando o Test t-Student (p -valor 0,05) verifica-se que não há diferença estatística entre as sensibilidades das curvas de adição de analito e as curvas de calibração em 10‰ de salinidade (tabela 9) utilizando Sc para Fe e Mn e Ir para o V, confirmando que os padrões internos adotados foram eficientes na correção da interferência de matriz.

Tabela 9. Sensibilidades ($\text{cps}/\mu\text{g L}^{-1}$) das curvas de calibração (CC) a 10‰ de salinidade e das curvas de adição de analito (CAA) com Sc como padrão interno para Fe e Mn e com Ir como padrão interno para o V.

Elemento	CC 10‰ de salinidade		CAA	
	Sensibilidade	R ²	Sensibilidade	R ²
Fe	3,24E-05 ± 6,38E-07	0,9988	3,50E-05 ± 2,25E-06	0,9959
Mn	2,13E-04 ± 6,95E-06	0,9999	2,27E-04 ± 9,57E-06	0,9998
V	1,17E-02 ± 5,02E-04	0,9945	1,17E-02 ± 1,48E-05	1,0000

Assim, pode-se reafirmar que nas condições estabelecidas previamente (curva de analítica em 10‰ de salinidade sem padrão interno para Co, Cr, Ni e Se, com Sc

como padrão interno para Fe e Mn e com Ir para V) não há interferência de matriz estatisticamente significativa.

Com o método otimizado, realizou-se então a digestão de 4 amostras de água produzida diferentes, juntamente com o teste de recuperação em todas amostras fortificadas com os elementos em estudo na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Os valores de recuperação obtidos estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10. Valores de recuperação (%) obtidos utilizando curva de analítica a 10‰ de salinidade nas condições otimizadas.

Amostras Fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)						
	Sem padrão interno				Sc		Ir
	Co	Cr	Ni	Se	Fe	Mn	V
PW2+50	90,52	84,34	98,20	88,76	-176,67	92,35	82,17
PW3+50	72,30	75,33	71,08	67,10	1131,22	155,51	69,62
PW4+50	72,87	75,35	79,06	71,69	321,94	107,41	77,38
PW5+50	86,29	87,80	98,51	91,09	1178,64	103,87	89,17

Foi verificado (tabela 10) resultados ruins de recuperação, principalmente para Fe, cujos resultados ficaram muito fora da faixa de recuperação aceitável (70-125%).⁴⁸

Diante dos resultados, suspeitou-se que as amostras testadas apresentavam salinidades diferentes da amostra usada na otimização do método, e isto foi constatado pela realização de análises de salinidade pelo método de Mohr³³ para todas as amostras.

Assim, visando melhores resultados de recuperação, testou-se a análise de amostras com diferentes salinidades (709 a 221563 mg L^{-1}) e com uma maior diluição (aproximadamente 15 vezes).

Das amostras digeridas, retirou-se uma alíquota de 3 mL e avolumou-se para 15 mL, com uma solução de ácido nítrico 0,2% ($v v^{-1}$).

Os resultados de recuperação, nas condições otimizadas, estão apresentados na tabela 11.

Foram avaliados também os resultados obtidos sem e com os demais padrões internos e na curva com 10‰ de salinidade, mas não foi observado melhora nos resultados de recuperação. Uma maior diluição da amostra também reduziria a salinidade durante a leitura das amostras, mas como não houve melhoras nos

resultados de recuperação para Fe e Mn e os demais elementos ficaram todos abaixo do LD, foi mantido para o estudo a diluição de aproximadamente **3 vezes**.

Tabela 11. Percentual de recuperação (%) obtido utilizando curva de analítica sem salinidade nas condições otimizadas (amostras com diluição de aproximadamente 15 vezes).

Amostra Fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Salinidade das amostras (mg L^{-1})	Elementos (PI)						
		Sem PI				Sc		Ir
		Co	Cr	Ni	Se	Fe	Mn	V
PW1+40	709	108,07	114,70	109,94	100,86	77,72	90,22	94,08
PW6+40	29745	120,10	110,58	120,08	99,43	122,95	95,39	91,01
PW7+40	115557	162,34	152,17	122,08	103,74	117,46	132,19	90,59
PW8+40	135234	128,90	137,53	114,31	117,53	98,02	98,51	99,19
PW8+80	135234	123,13	130,23	111,36	111,18	95,50	98,72	93,67
PW9+40	147554	109,93	106,97	105,33	109,20	91,87	88,84	96,12
PW10+40	149777	107,68	111,75	103,70	99,84	88,77	93,04	86,66
PW11+40	221563	98,95	101,32	96,60	89,62	257,50	377,48	89,36
PW11+80	221563	94,49	85,40	96,46	87,53	44,70	233,67	82,81
PW12+40	222665	99,72	93,64	94,82	70,78	303,17	328,20	91,96

Visto que mesmo com uma maior diluição alguns resultados de recuperação ainda estavam ruins, iniciou-se o estudo das linhas de emissão.

4.3. Estudo das linhas de emissão

Inicialmente o método proposto foi testado com as linhas de emissão principais, sugeridas pelo próprio *software* do equipamento.

Visto que alguns resultados de recuperação apresentaram valores muito acima de 120%, avaliou-se individualmente cada linha espectral e foi constatado algumas interferências causadas por elementos que também estavam sendo estudados.

Para o cromo (267,716 nm) e selênio (196,026 nm), os comprimentos de onda escolhidos não apresentaram interferente, como mostram as figuras 5 e 6, respectivamente. Porém, para o selênio foi observado muito ruído, estimulando o estudo de linhas alternativas.

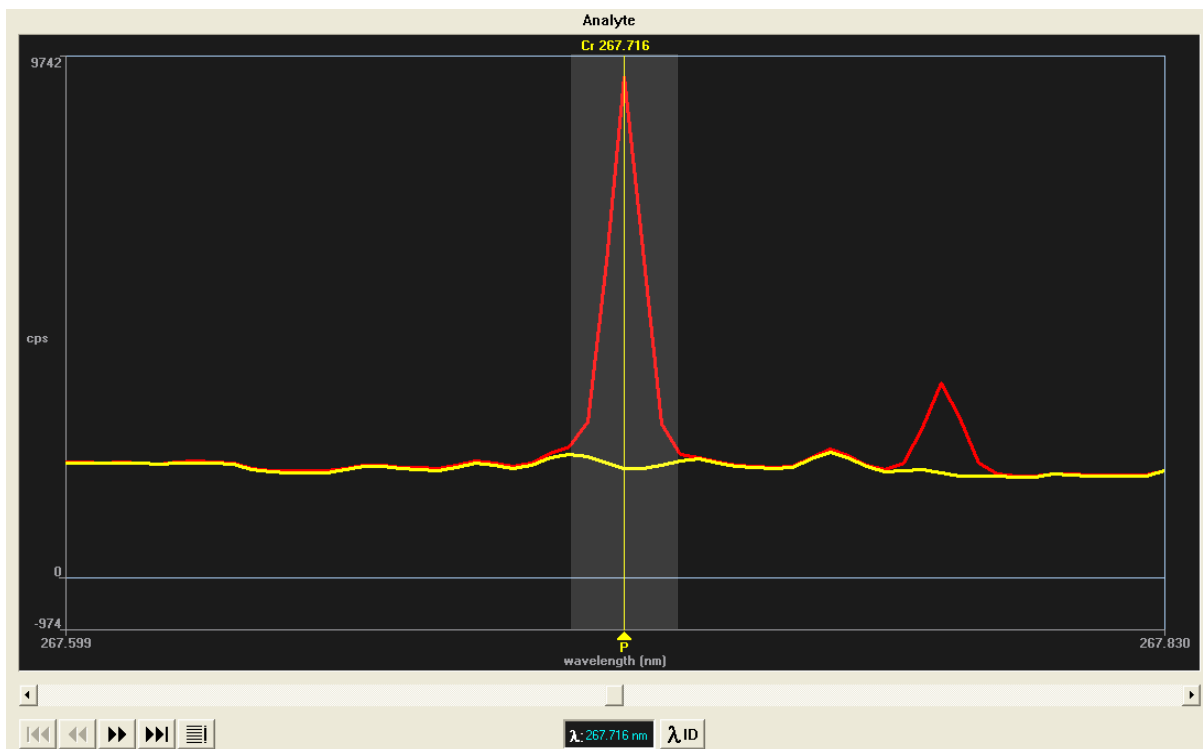


Figura 5. Espectro de emissão do cromo II 267,716 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de cromo $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

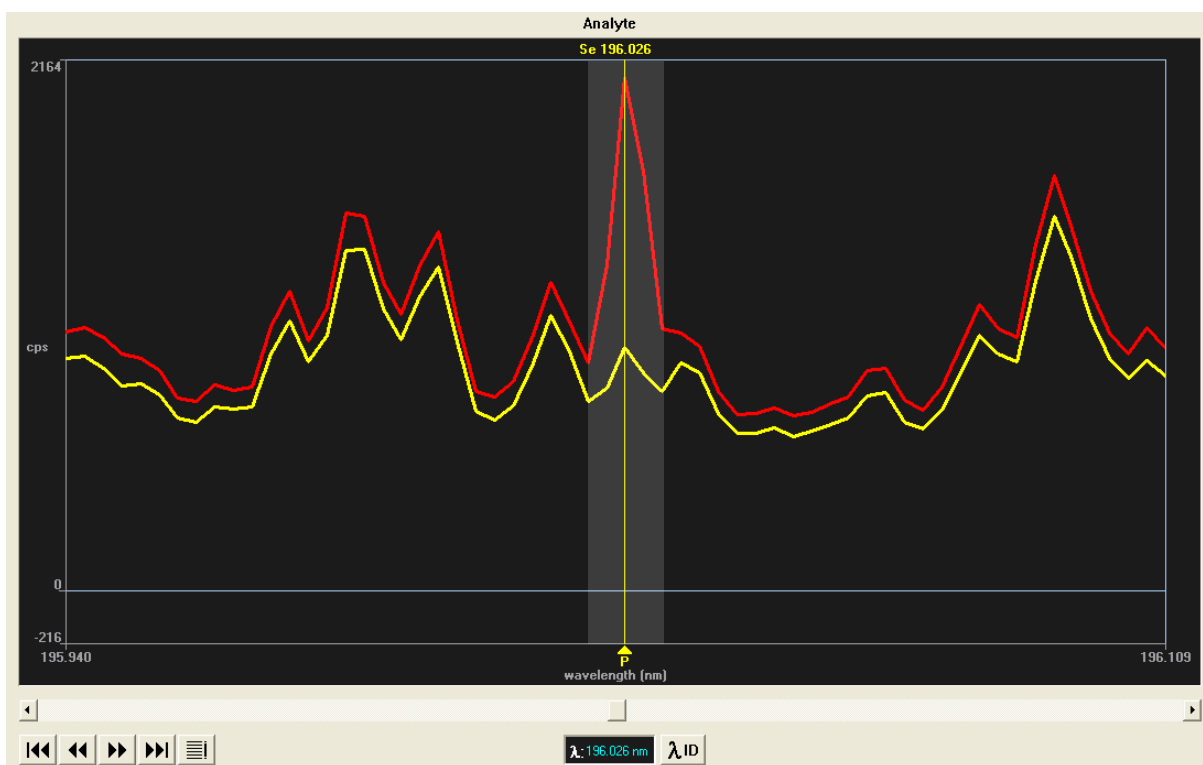


Figura 6. Espectro de emissão do selênio I 196,026 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de selênio $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para o níquel o comprimento de onda utilizado inicialmente foi 231,604 nm, porém foi observada uma interferência do oxigênio em 231,611 nm (figura 7).

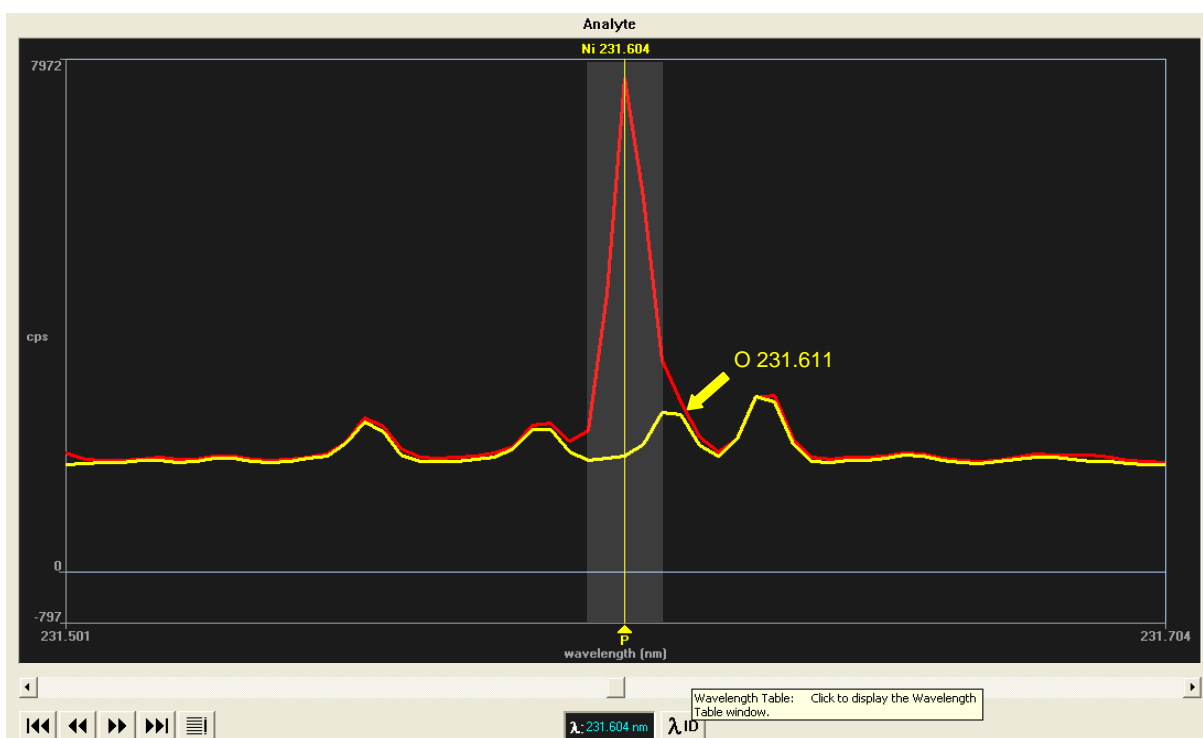


Figura 7. Espectro de emissão do níquel II 231,604 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de níquel $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para o cobalto o comprimento de onda utilizado inicialmente foi 228,616 nm, porém foi observada uma interferência do ferro em 228,615 nm (figura 8).

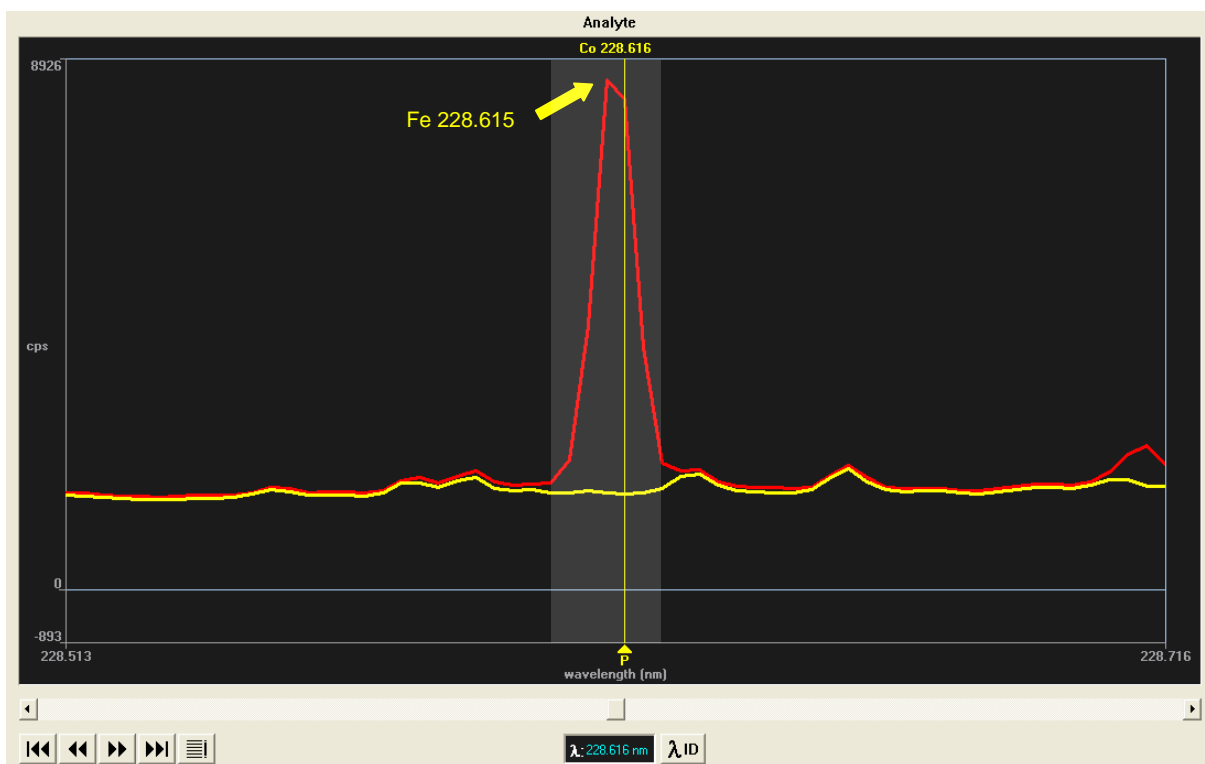


Figura 8. Espectro de emissão do cobalto II 228,616 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de cobalto $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para o ferro o comprimento de onda utilizado inicialmente foi 238,204 nm, porém foi observada uma interferência do vanádio em 238,203 nm (figura 9).

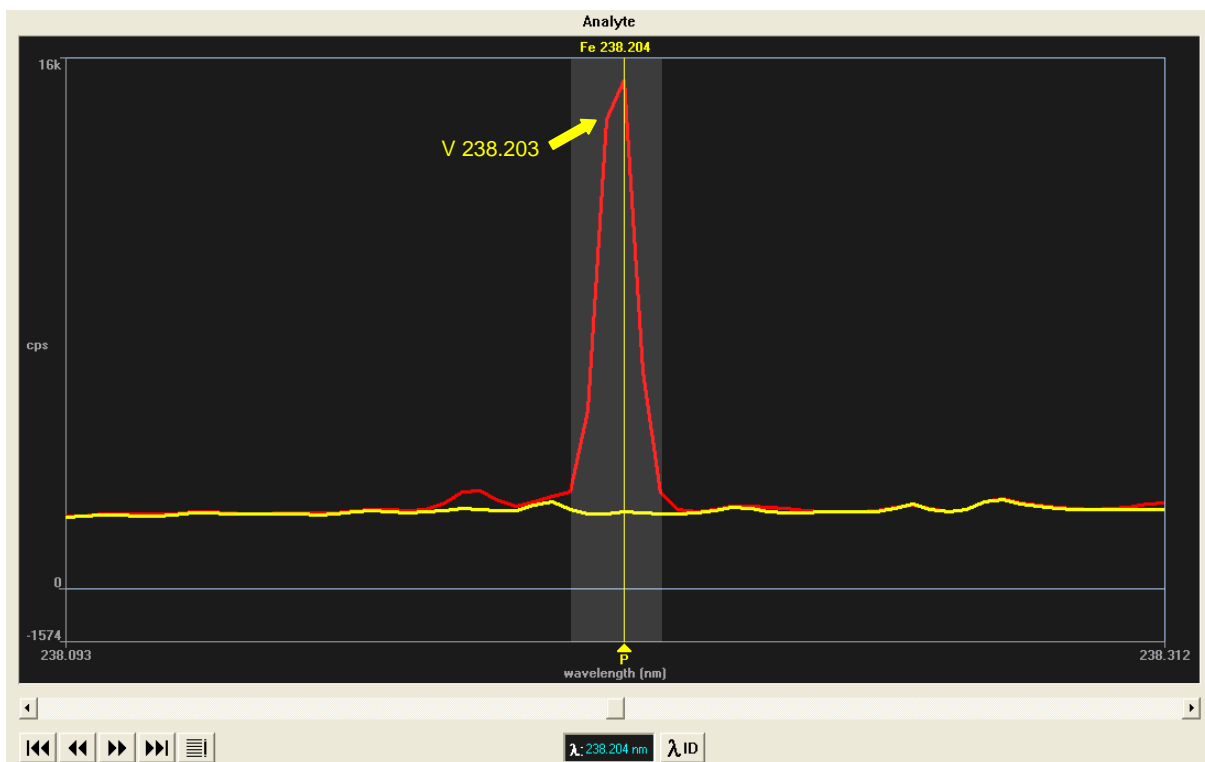


Figura 9. Espectro de emissão do ferro II 238,204 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de ferro $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para o manganês o comprimento de onda utilizado inicialmente foi 257,610 nm, porém foi observada uma interferência do cobalto também em 257,610 nm (figura 10).

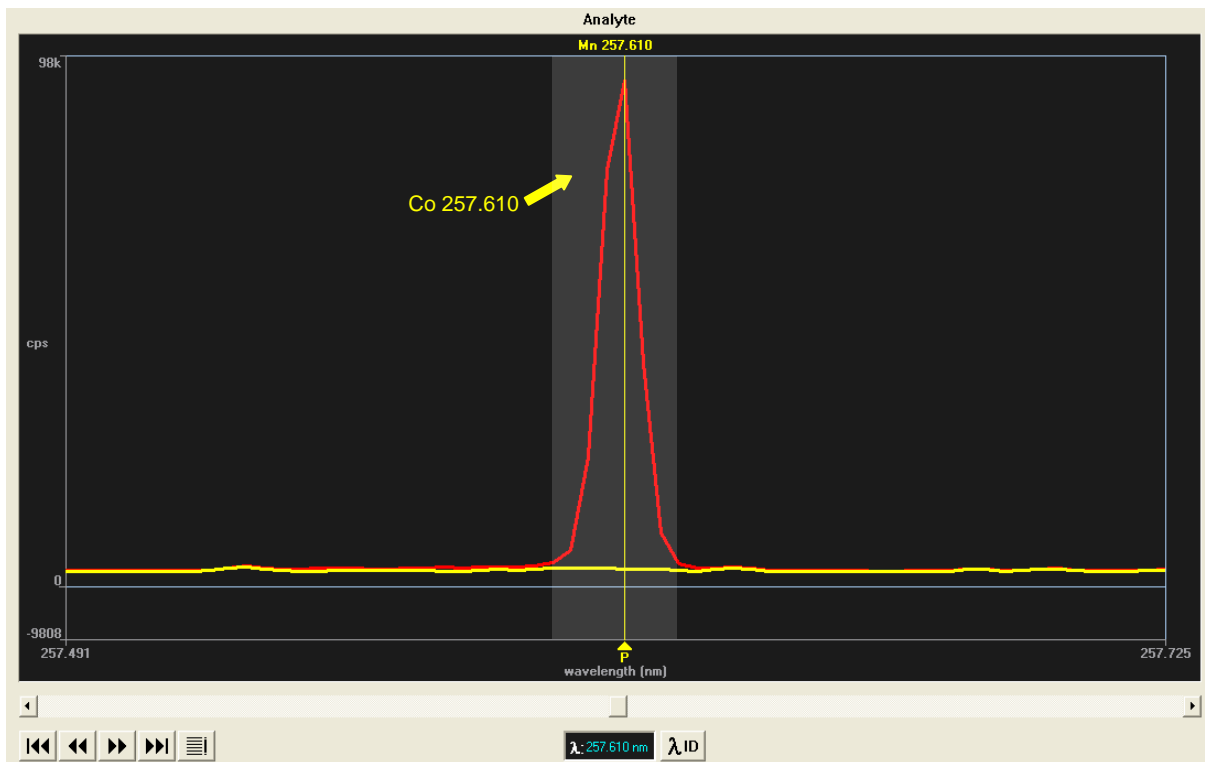


Figura 10. Espectro de emissão do manganês II 257,610 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de manganês 300 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para o vanádio o comprimento de onda utilizado inicialmente foi 292,464 nm, porém foi observada uma linha do manganês em 292,463 nm (figura 11).

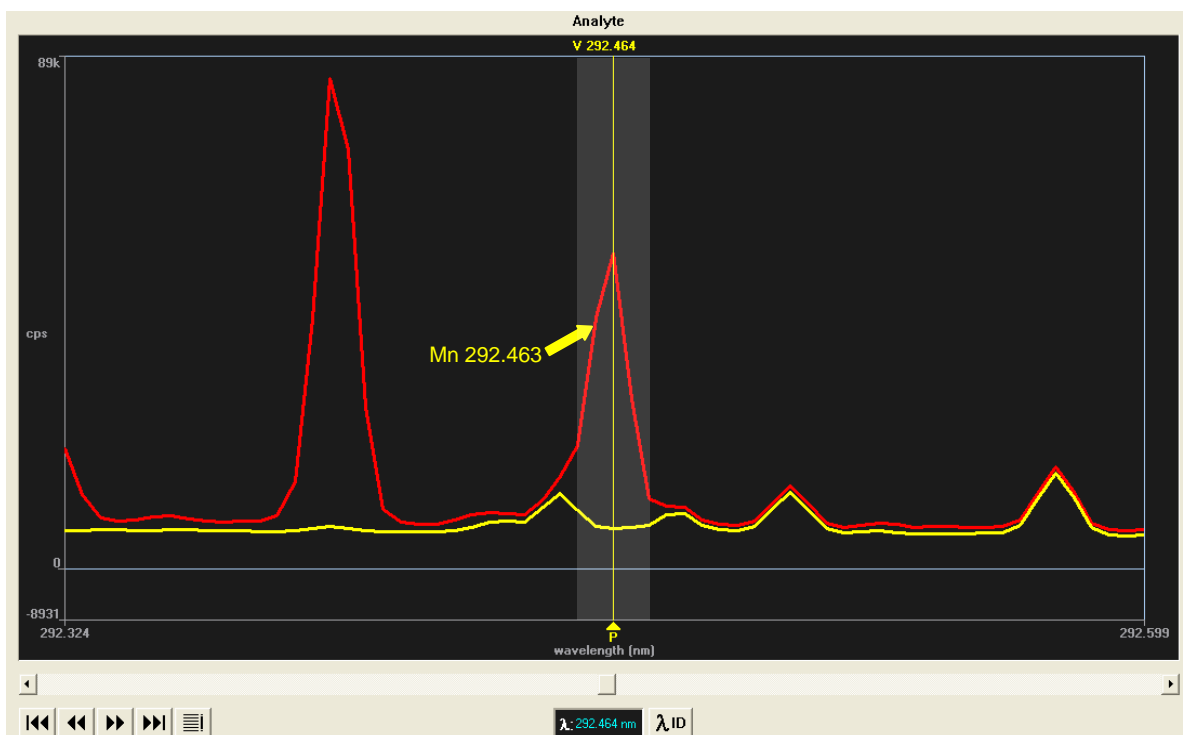


Figura 11. Espectro de emissão do vanádio II 292,464 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de vanádio 300 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Visto que para os elementos em estudo, exceto para Cr e Se, as linhas adotadas inicialmente apresentavam interferência de elementos que estão sendo quantificados ou presentes em nossas amostras, novas linhas de emissão foram estudadas. Foram escolhidas linhas alternativas, avaliando o valor do BEC (concentração equivalente ao sinal de fundo – *background equivalent concentration*) e da razão sinal-ruído das linhas disponíveis no *software* do equipamento para cada elemento em estudo.

As linhas de emissão testadas para selênio (203,985 nm) e vanádio (310,230 nm) apresentaram baixa sensibilidade, não distinguindo o sinal de resposta entre o branco de calibração e o ponto 3 (300 $\mu\text{g L}^{-1}$) da curva de analítica, inviabilizando a utilização dessas linhas destes elementos no método.

Enquanto que, as linhas de emissão testadas para cobalto (238,892 nm), ferro (259,939 nm) e níquel (232,003 nm) não apresentaram interferências, e mostraram ser linhas alternativas interessantes para análise destes elementos (figuras 12, 13 e 14).

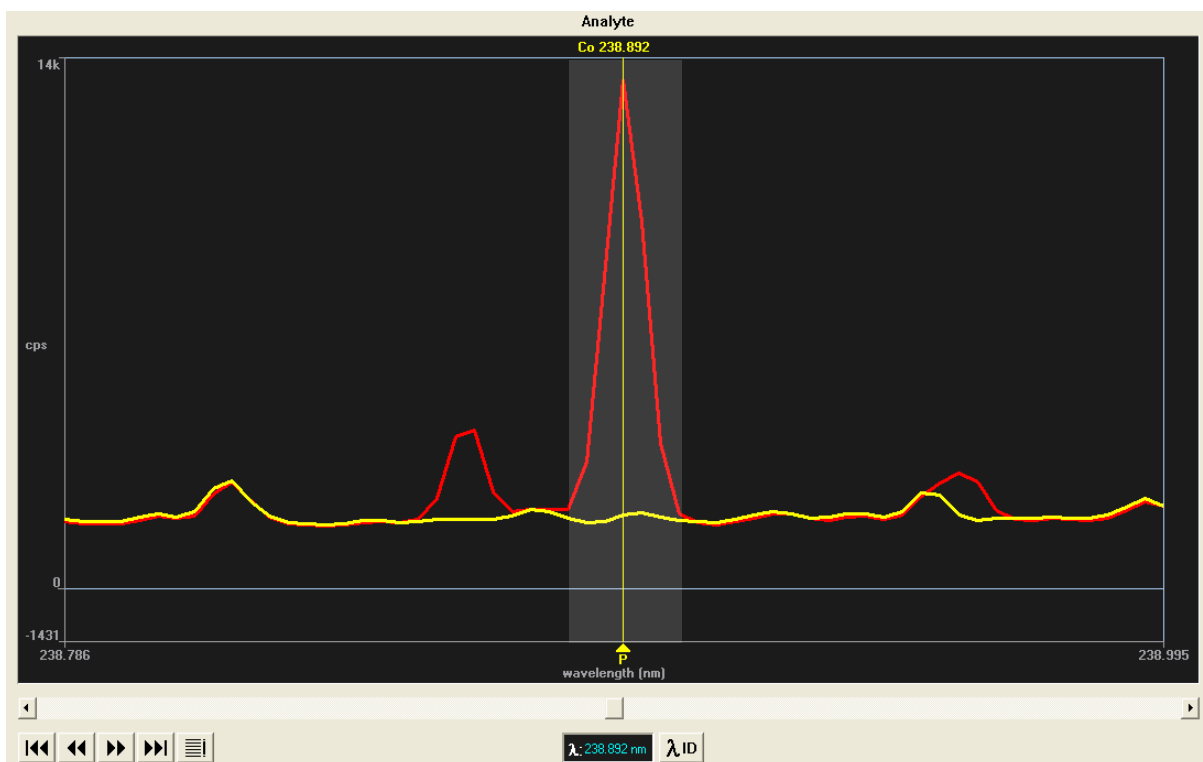


Figura 12. Espectro de emissão do cobalto II 238,892 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de cobalto $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

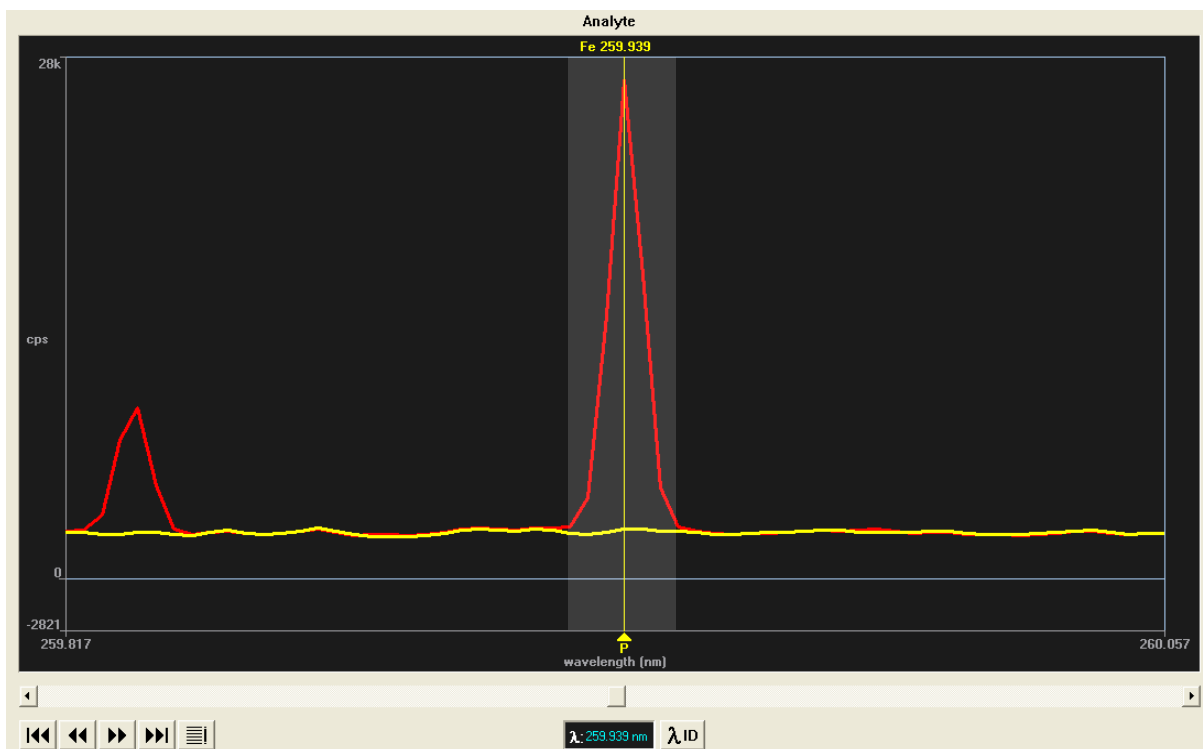


Figura 13. Espectro de emissão do ferro II 259,939 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de ferro $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

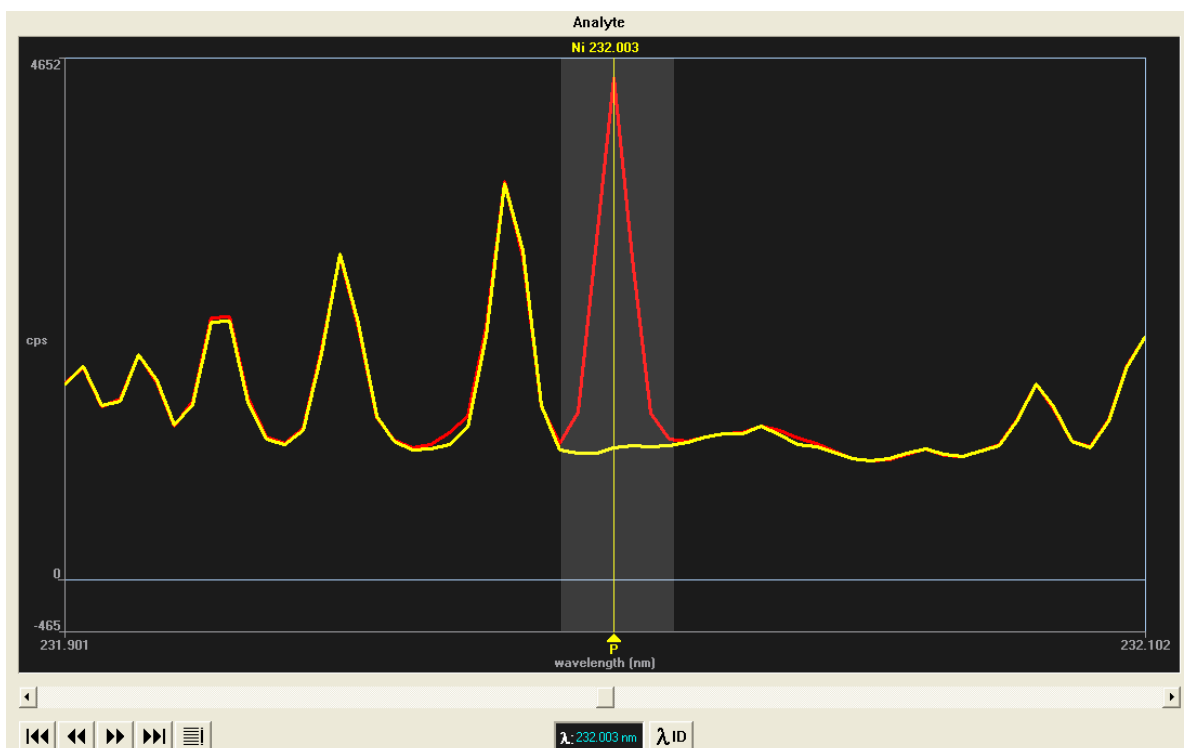


Figura 14. Espectro de emissão do níquel I 232,003 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de níquel 300 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para o manganês, a linha de emissão testada (294,920 nm) apresentou um sinal próximo ao pico do elemento (figura 15), porém após realizar um teste de recuperação nas duas linhas de emissão do manganês (257,610 nm e 294,920 nm), a linha 294,920 nm apresentou melhores resultados de recuperação, sendo a indicada para o método.

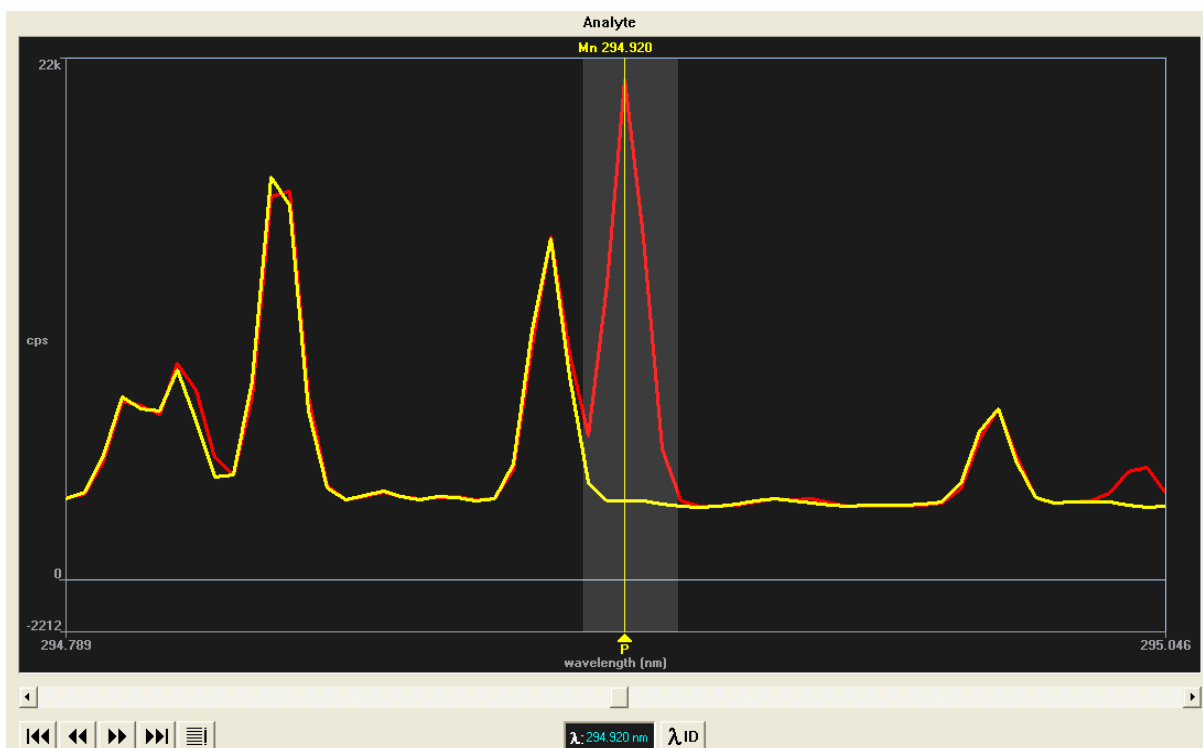


Figura 15. Espectro de emissão do manganês II 294,920 nm. (—) Branco da curva (—) Padrão de manganês 300 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Após as avaliações das linhas propostas, as linhas definidas para o método estão apresentadas na tabela 12.

Tabela 12. Linhas de emissão para cada elemento em estudo.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Linha de emissão*
Co	238,892	II
Cr	267,716	II
Fe	259,939	II
Mn	294,920	II
Ni	232,003	I
Se	196,026	I
V	292,464	II

* I - Linha de emissão atômica

II - Linha de emissão iônica

Definidas as novas linhas de emissão, foi necessário fazer um segundo estudo das curvas de calibração.

4.4. Estudo do método de calibração (novas linhas)

Como no primeiro estudo da calibração os valores de sensibilidade no meio a 40‰ de salinidade tiveram uma queda significativa, este meio não foi estudado para as novas linhas.

Assim, curvas analíticas usando soluções obtidas a partir da diluição da solução padrão multielementar com HNO_3 2% v v⁻¹ sem e com 10‰ de salinidade (9122 mg L⁻¹ NaCl) foram construídas visando verificar a necessidade de equiparação de matriz para a calibração do método. A tabela 13 apresenta os valores de sensibilidade e coeficiente de correlação (R^2).

Considerando os valores de sensibilidade obtidos percebe-se que o meio a 10‰ de salinidade tem sensibilidade bem próxima à do meio sem salinidade, mas há uma pequena queda para quase todos elementos, exceto para o Ni. Esta diferença, como já falado, deve-se a um maior teor de sólidos dissolvidos o que afeta a geração do aerossol na introdução da amostra no plasma e, conseqüentemente, diminui a eficiência de atomização/ionização para subsequente excitação.

Tabela 13. Valores de sensibilidade (cps/ $\mu\text{g L}^{-1}$) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas de calibração construídas em HNO_3 2% v v⁻¹ com diferentes salinidades.

Elemento	Salinidade			
	0‰		10‰	
	Sensibilidade	R^2	Sensibilidade	R^2
Co	171,26±5,78	0,9966	169,2 ± 1,30	0,9998
Cr	116,34±1,79	0,9993	107,5 ± 1,41	0,9995
Fe	291,43±5,40	0,9990	252,8 ± 3,49	0,9994
Mn	219,42±8,16	0,9959	190,25± 2,53	0,9995
Ni	39,34±0,53	0,9995	53,36 ± 0,35	0,9999
Se	4,50±0,06	0,9994	4,20 ± 0,05	0,9996
V	41,30±1,20	0,9975	37,69 ± 1,05	0,9977

Utilizando as curvas de calibração construídas nos diferentes meios (tabela 13), realizou-se teste de recuperação em oito amostras de água produzida com diferentes salinidades (709 a 221563 mg L⁻¹) fortificadas com os elementos em estudo na concentração de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ e duas amostras com 80 $\mu\text{g L}^{-1}$. As salinidades das amostras (tabela 14) foram determinadas pelo método de Mohr.³³

Foram obtidos valores similares de recuperação entre as curvas de calibração sem e com 10‰ de salinidade (tabela 14). Considerando todas as amostras, o percentual de recuperação obtido foi próximo de 100% somente para Ni, usando a curva de analítica sem salinidade. Para os outros elementos, não conseguimos bons resultados de recuperação para todo o conjunto de amostras. Para selênio, as porcentagens de recuperação foram menores que 80%, para maioria das amostras.

Com o objetivo de buscar melhores resultados de recuperação também foi avaliada a necessidade de padronização interna. Foram testados como padrão interno: escândio (Sc), ítrio (Y) e irídio (Ir), agora em concentração de 0,5 mg L⁻¹. Foi modificada a concentração dos padrões internos, visto que a concentração usada anteriormente (1 mg L⁻¹) estava muito acima da concentração dos elementos em estudo.

Tabela 14. Valores de recuperação (%) obtidos nos dois níveis de fortificação nos dois meios de calibração (HNO₃ 2% v v⁻¹ com diferentes salinidades).

Salinidade da curva	Amostra Fortificação (µg L ⁻¹)	Salinidade das amostras (mg L ⁻¹ NaCl)	Recuperação (%)						
			Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Se	V
0‰	PW1+40	709	100,9	97,5	110,7	94,1	102,6	72,3	100,7
	PW6+40	29745	84,5	78,0	93,9	80,3	116,0	67,7	79,1
	PW7+40	115557	65,4	62,4	50,5	59,0	123,9	52,8	62,7
	PW8+40	135234	97,5	95,0	97,3	96,6	104,6	77,2	100,5
	PW8+80	135234	96,3	96,3	92,8	93,0	105,9	73,8	104,7
	PW9+40	147554	93,2	86,8	87,6	91,5	114,0	73,4	88,6
	PW10+40	149777	100,6	92,2	99,3	95,7	104,4	74,7	85,8
	PW11+40	221563	49,7	50,2	-6,1	11,7	118,4	46,3	51,7
	PW11+80	221563	51,8	51,7	83,9	79,8	121,6	46,4	54,8
	PW12+40	222665	50,0	51,2	46,8	122,7	117,6	42,6	51,1
10‰	PW1+40	709	101,9	105,5	127,6	108,4	75,6	77,4	110,3
	PW6+40	29745	85,6	84,5	108,2	92,7	85,6	72,5	86,7
	PW7+40	115557	66,2	67,5	58,2	68,1	91,3	56,5	68,7
	PW8+40	135234	98,5	102,7	112,2	111,3	77,1	82,6	110,0
	PW8+80	135234	97,5	104,2	106,9	107,3	78,1	79,0	114,7
	PW9+40	147554	94,3	93,9	101,0	105,6	84,1	78,6	97,1
	PW10+40	149777	101,9	99,8	114,5	110,5	77,0	80,0	94,0
	PW11+40	221563	50,4	54,4	-7,0	13,6	87,3	49,6	56,6
	PW11+80	221563	52,5	55,9	96,7	92,0	89,7	49,7	60,1
	PW12+40	222665	50,7	55,4	54,0	141,5	86,7	45,7	56,0

Os resultados mostraram que quando usamos a curva sem salinidade, a

adição dos padrões internos Sc e Y resulta em melhores resultados de recuperação quando comparado com a curva sem a adição de padrão interno, exceto para o Ni que apresentou resultados de recuperação maior que 120%. Para a curva com 10% de salinidade, a adição dos padrões internos Sc e Y mostraram alguma melhora nos resultados para todos elementos, exceto para Ni. Mas os melhores resultados de recuperação foram para a curva em HNO₃ 2% v v⁻¹ sem salinidade. A utilização do Ir como padrão interno não melhorou os resultados de recuperação.

Desta forma, os melhores resultados de recuperação foram alcançados utilizando a curva em HNO₃ 2% v v⁻¹ sem salinidade: com o Sc como padrão interno para Co, Cr, Fe, Mn e V; com o Y como padrão interno para o Se e sem padrão interno para Ni (tabela 15).

Tabela 15. Percentual de recuperação (%) obtido utilizando curva de analítica sem salinidade nas condições otimizadas.

Amostra	Fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Salinidade das amostras (mg L^{-1} NaCl)	Recuperação (%)					
			Padrão interno (PI)					
			Sem PI	Sc				
		Ni	Co	Cr	Fe	Mn	V	Se
PW1+40	709	102,6	103,7	100,3	105,9	95,8	103,5	76,0
PW6+40	29745	116,0	106,1	98,0	118,4	101,3	99,4	85,0
PW7+40	115557	123,9	97,5	93,1	73,4	80,8	93,9	81,6
PW8+40	135234	104,6	101,1	98,4	101,2	100,3	104,2	84,5
PW8+80	135234	105,9	99,0	98,9	95,3	95,6	107,5	79,9
PW9+40	147554	114,0	107,1	99,7	115,9	106,0	101,9	88,7
PW10+40	149777	104,4	103,5	94,9	100,8	97,2	88,3	80,2
PW11+40	221563	118,4	86,5	87,2	-22,1	0,0	89,9	83,0
PW11+80	221563	121,6	92,0	91,8	186,7	208,5	97,1	84,2
PW12+40	222665	117,6	87,0	89,0	22,1	168,3	89,0	74,8

Estes resultados mostram que os padrões internos escolhidos são eficientes para corrigir possíveis interferências. Para as amostras de maior salinidade (PW11 e PW12) tivemos resultados ruins de recuperação para ferro e manganês.

A fim de confirmar se as condições estabelecidas para calibrar o método está corrigindo de forma eficiente as interferências, a calibração usando uma curva de adição de analito na amostra PW8 foi construída sem e com a adição de padrão interno, nas condições otimizadas.

Utilizando o teste t de Student (p-valor 0,05) foi possível verificar que a

sensibilidade entre as curvas de adição e as curvas de calibração sem salinidade, com padrão interno nas condições otimizadas (tabela 16), não são estatisticamente diferentes para todos os elementos.

Tabela 16. Sensibilidade ($\text{cps}/\mu\text{g L}^{-1}$) da curva de analítica sem salinidade (CC) e curva de adição de analito (AAC), sem e com adição de padrões internos nas condições otimizadas, e seus respectivos coeficientes de correlação.

Elemento (PI)	CC sem salinidade		AAC	
	Sensibilidade	R ²	Sensibilidade	R ²
Co (Sc)	7,40E-05 ± 2,51E-06	0,9966	7,33E-05 ± 8,57E-07	0,9999
Cr (Sc)	5,03E-05 ± 7,81E-07	0,9993	4,97E-05 ± 1,33E-07	1,0000
Fe (Sc)	1,26E-04 ± 2,35E-06	0,9990	1,20E-04 ± 3,36E-06	0,9992
Mn (Sc)	9,49E-05 ± 3,54E-06	0,9959	9,05E-05 ± 2,17E-06	0,9994
Ni	39,34 ± 0,53	0,9995	41,66 ± 1,94	1,0000
Se (Y)	1,94E-06 ± 1,84E-07	0,9988	1,55E-06 ± 1,66E-07	0,9988
V (Sc)	1,79E-05 ± 5,15E-07	0,9975	1,92E-05 ± 1,11E-06	0,9996

Portanto, podemos agora concluir que, nas condições definidas anteriormente (curva de analítica, sem salinidade com Sc como padrão interno para Co, Cr, Fe, Mn e V; com Y para o Se e sem padrão interno para Ni), não há interferência de matriz estatisticamente significativa, exceto para Fe e Mn ao se utilizar amostras de água produzida com salinidade superior a 150000 mg L⁻¹ NaCl dentro deste estudo.

4.5. Estudo da vista radial para Fe e Mn

Como para amostras com salinidade superior a 150000 mg L⁻¹ não tivemos bons resultados de recuperação, foi repetido o teste de recuperação utilizando a vista radial (tabela 17), visto que com uma maior diluição das amostras não melhorou os resultados de recuperação. Pode-se observar que a realização das análises dos elementos Fe e Mn na vista radial não melhorou os resultados de recuperação. Assim, manteve a leitura desses elementos na vista axial.

Tabela 17. Percentual de recuperação (%) para Fe e Mn na vista radial, para curvas sem e com 10‰ de salinidade.

Salinidade da curva	Amostra Fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Recuperação					
		Sem PI		Sc		Y	
		Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
0‰	PW1+40	82,59	101,21	73,85	94,12	78,94	100,57
	PW6+40	107,17	84,63	117,44	92,82	123,17	97,51
	PW7+40	39,29	202,41	52,38	241,73	63,18	268,17
	PW8+40	99,80	105,40	94,70	100,60	97,40	103,57
	PW8+80	96,32	101,78	89,31	94,83	103,03	108,84
	PW9+40	80,83	92,55	71,70	89,11	65,55	92,47
	PW10+40	97,30	101,41	88,83	92,52	101,95	106,38
	PW11+40	180,67	-66,64	113,67	-313,36	217,30	-160,88
	PW11+80	84,14	-5,20	219,78	166,93	233,72	182,96
PW12+40	-319,51	-63,75	-19,87	227,82	-106,73	175,23	
10‰	PW1+40	90,55	108,38	79,18	98,59	81,22	100,94
	PW6+40	117,51	90,66	126,30	97,51	126,95	98,04
	PW7+40	43,07	216,78	56,20	253,61	65,04	269,41
	PW8+40	109,41	112,87	101,62	105,42	100,26	103,97
	PW8+80	105,61	109,01	95,95	99,50	106,13	109,35
	PW9+40	88,62	99,12	77,03	93,49	67,52	92,90
	PW10+40	106,68	108,62	95,53	97,16	105,07	106,93
	PW11+40	198,10	-71,36	122,25	-328,81	223,94	-161,61
	PW11+80	92,26	-5,57	236,23	175,22	240,82	183,87
PW12+40	-350,31	-68,26	-21,22	239,25	-109,89	176,16	

4.6. Figuras de Mérito

4.6.1. Limites de detecção e quantificação

Para o procedimento proposto o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com a IUPAC e pelo BEC e estão apresentados na tabela 18. Os LD's obtidos neste estudo são similares aos obtidos em outros artigos usando ICP OES⁶ ou ET AAS,²¹⁻²³ sendo esta última técnica geralmente mais sensível.

Tabela 18. Valores de LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) e LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtidos utilizando o procedimento proposto para determinação de Cr, Co, Fe, Mn, Ni, Se e V em água produzida, e valores de LD comparativos.

Elemento	IUPAC		BEC		Referência
	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Co	0,67	2,2	0,70	2,3	1,7 ⁶
Cr	1,2	4,0	1,2	4,1	0,45 ²²
Fe	2,3	7,7	2,2	7,3	1,8 ⁶
Mn	0,49	1,6	0,49	1,6	0,24 ²³ ; 0,12 ⁶
Ni	1,9	6,5	1,7	5,8	1,7 ⁶
Se	3,7	12,4	6,0	19,9	-
V	5,5	18,3	1,9	6,5	1,9 ²¹ ; 1,0 ⁶

4.6.2. Exatidão

A verificação da exatidão do procedimento proposto foi realizada através de estudos de recuperação dos analitos em amostras de água produzida de petróleo e pelas análises dos materiais de referência certificados de água estuarina SLEW-2 (salinidade 11,6 ‰ = 10580 mg L⁻¹ NaCl) e de água do mar NASS-5 (salinidade 30,4 ‰ = 27730 mg L⁻¹ NaCl), do National Research Council Canada.

Como já visto (tabela 15), bons valores de recuperação (94-110%) foram obtidos de acordo com as condições estabelecidas neste estudo.

Os resultados dos materiais de referência não apresentaram diferença significativa entre os valores analisados e os valores certificados para manganês e ferro para o SLEW-2 e para o manganês para o NASS-5 (tabela 19). Para cobalto, cromo, e níquel no SLEW-2 e para cobalto, cromo, ferro, níquel, selênio e vanádio no NASS-5 os resultados obtidos foram inferiores ao LD, condizente com os valores certificados.

Tabela 19. Valores certificados e obtidos nos materiais de referência certificados de água de estuarina SLEW-2 e de água do mar NASS-5.

Elemento	SLEW-2		NASS-5	
	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Valor Certificado	Valor Obtido	Valor Certificado	Valor Obtido
Mn	17,1 ± 1,1	16,7 ± 0,3	0,919 ± 0,057	0,96 ± 0,2
Fe	2,37 ± 0,37	2,7 ± 0,4	-	-

4.7. Estudos Comparativos

Os procedimentos comparativos que foram possíveis reproduzir em nosso laboratório de acordo com os equipamentos, materiais e reagentes disponíveis são os que usaram a amostragem direta e análise por GF AAS.^{21,22}

Durante os estudos comparativos, diversas amostras de água produzida foram testadas tanto para cromo quanto para vanádio, porém a maioria delas apresentou erro durante a leitura devido ao alto sinal de fundo (interferência da matriz).

No estudo comparativo para o cromo,²² foram testadas 24 amostras (salinidade de 135234 – 160783 mg L⁻¹ NaCl). Destas 24 amostras o equipamento conseguiu analisar 3, as demais apresentaram erro de leitura devido ao sinal de fundo alto. Para estas 3 amostras, foi feito o teste de recuperação, mas os resultados não foram satisfatórios, ficando fora da faixa aceitável (70-125%).⁴⁸

No estudo comparativo para o vanádio,²¹ foram testadas 17 amostras (salinidade de 135234 – 160632 mg L⁻¹ NaCl). Destas 17 amostras o equipamento conseguiu analisar 6, sendo 3 destas as mesmas que conseguimos analisar para cromo, as demais apresentaram erro de leitura devido a um sinal de fundo muito alto (interferência da matriz). Foi feito o teste de recuperação em uma amostra e o resultado ficou pouco abaixo da faixa aceitável.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) dos procedimentos comparativos foram calculados de acordo com a IUPAC (tabela 20). Na tabela 20 estão apresentados também os LD's e LQ's reportados pelas respectivas literaturas.

Tabela 20. LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) e LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtidos usando os procedimentos comparativos para determinação de Cr e V em água produzida, e os reportados nas referências.

Método	Cromo			Vanádio		
	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R ²	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R ²
Referência ^{21,22}	0,45	1,15	0,994	1,9	6,3	≥0,999
Obtido	2,67	8,9	0,9998	10,3	34,2	0,9997

Pode-se observar que os procedimentos que foram reproduzidos em nosso laboratório apresentaram LD's muito superior aos reportados nas referências.^{21,22} Isso pode ter ocorrido devido as salinidades das amostras analisadas nos trabalhos aqui referenciados serem bem inferiores (até aproximadamente 75000 mg L⁻¹ NaCl) das utilizadas neste trabalho (até aproximadamente 160000 mg L⁻¹ NaCl). Além

disso, o equipamento utilizado possui marca e característica diferentes do equipamento utilizado como comparativo.

As 3 amostras (PW8, PW9 e PW10) que foram analisadas nos métodos comparativos foram analisadas no procedimento desenvolvido.

4.8. Determinação de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e V em amostras de água produzida da indústria do petróleo

Utilizando o procedimento proposto, foram analisadas 18 amostras de água produzida de diferentes salinidades (7213 – 222665 mg L⁻¹ NaCl). Os resultados das concentrações obtidas estão apresentados na tabela 21.

Tabela 21. Concentração de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se, V e salinidade de amostras de água produzida (incertezas no anexo A).

		Salinidade	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Se	V
	Amostra	(mg L ⁻¹)	(µg Kg ⁻¹)						
1	PW6	29745	<LD	1,33	515,10	461,60	14,82	5,74	<LD
2	PW7	115557	1,29	<LD	388,07	1637,91	45,36	10,61	<LD
3	PW8	135234	<LD	<LD	155,20	140,05	2,85	<LD	<LD
4	PW9	147554	0,98	2,44	1213,60	95,45	5,83	14,04	<LD
5	PW10	149777	<LD	<LD	110,39	171,24	<LD	7,82	<LD
6	PW11	221563	2,38	34,90	25881,36	45962,47	54,20	24,95	<LD
7	PW12	222665	<LD	3,62	68937,83	52240,38	18,77	8,67	<LD
8	PW13	7213	3,25	<LD	10,36	1553,40	11,04	19,00	<LD
9	PW14	30661	1,48	<LD	1505,04	523,12	16,22	149,50	<LD
10	PW15	54905	1,13	1,29	98,78	779,69	2,08	7,05	<LD
11	PW16	74380	<LD	<LD	12,57	1654,06	5,78	40,02	<LD
12	PW17	76918	<LD	<LD	27,08	5226,68	4,06	47,00	<LD
13	PW18	82580	<LD	<LD	19,00	4935,84	5,67	26,86	74,38
14	PW19	142277	0,92	<LD	80,48	1368,76	2,13	55,97	84,94
15	PW20	143451	<LD	<LD	10,57	1772,90	5,70	38,36	<LD
16	PW21	145017	<LD	<LD	33,71	1774,59	4,55	46,93	13,12
17	PW22	152257	<LD	<LD	1498,18	4160,02	<LD	81,54	61,72
18	PW23	157347	<LD	<LD	5,20	5358,23	6,11	60,33	<LD

Visto que as águas produzidas podem ser reinjetadas ou descartadas buscou-se as leis que regulamentam o descarte.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011, os valores máximos para lançamentos de efluentes são: cromo hexavalente 0,1 mg L⁻¹, cromo trivalente 1,0 mg L⁻¹, ferro 5,0 mg L⁻¹, manganês 1,0 mg L⁻¹, níquel 2,0 mg L⁻¹ e selênio total 0,30 mg L⁻¹. Assim, podemos observar que as amostras PW11 e PW12, estão com teores de Fe acima do limite aceitável para lançamento; e as amostras PW11, PW12, PW13 e PW16 a PW23, estão com teores de Mn acima do aceitável.

Enquanto que pela Resolução nº393/2007, para o descarte de água produzida *offshore*, os valores máximos de lançamento devem atender classificação de água salina de classe 1, enquanto os parâmetros não forem estabelecidos, sendo: cromo $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, ferro $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, manganês $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, níquel $0,025 \text{ mg/L}$, selênio $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. E assim também observamos que várias amostras estão com os valores dos elementos ferro, manganês, níquel e selênio acima do aceitável.

Desta forma, se estas águas não forem utilizadas para reinjeção, elas deverão ser tratadas antes do seu descarte. Caso forem utilizadas para reinjeção, os dados obtidos darão auxílio para evitar problemas durante a extração do petróleo.

4.9. Análise estatística dos dados

A análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico (HCA) são técnicas de estatística multivariada complementares que têm grande aceitação na análise de dados químicos. Com a finalidade de expressar cada observação em termos de variações inerentes ao sistema, é feita uma padronização e escalonamento dos dados originais (auto-escalonamento).^{49,50}

Buscando correlações entre as concentrações dos elementos e/ou salinidade, os dados foram tratados utilizando a análise exploratória dos dados.

Para Co, Cr e V a maioria dos resultados ficou abaixo do LD, e por isso não foram utilizados na análise estatística.

Pela análise dos componentes principais (PCA), pode-se observar que a maioria das amostras apresenta baixo índice de todos os parâmetros. Assim, não foi possível separar em grupos, devido a semelhança das amostras. Sendo possível afirmar apenas que as amostras 6, 7 e 9 divergem das demais amostras; sendo a amostra 6 e 7 em função dos teores de Ni, Fe, Mn e salinidade e a amostra 9 em função do teor de selênio (figuras 16 e 17). O selênio, como também pode ser observado, pode ser usado como um bom marcador.

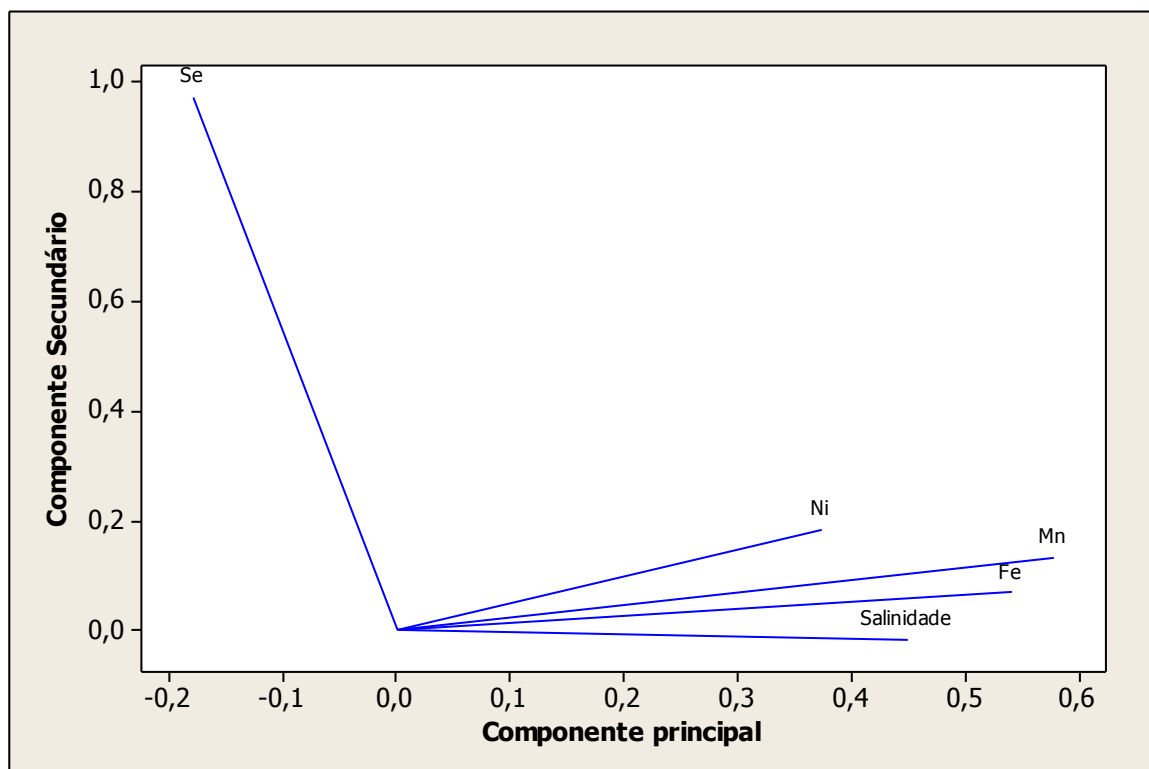


Figura 16. Gráfico de pesos PC1xPC2.

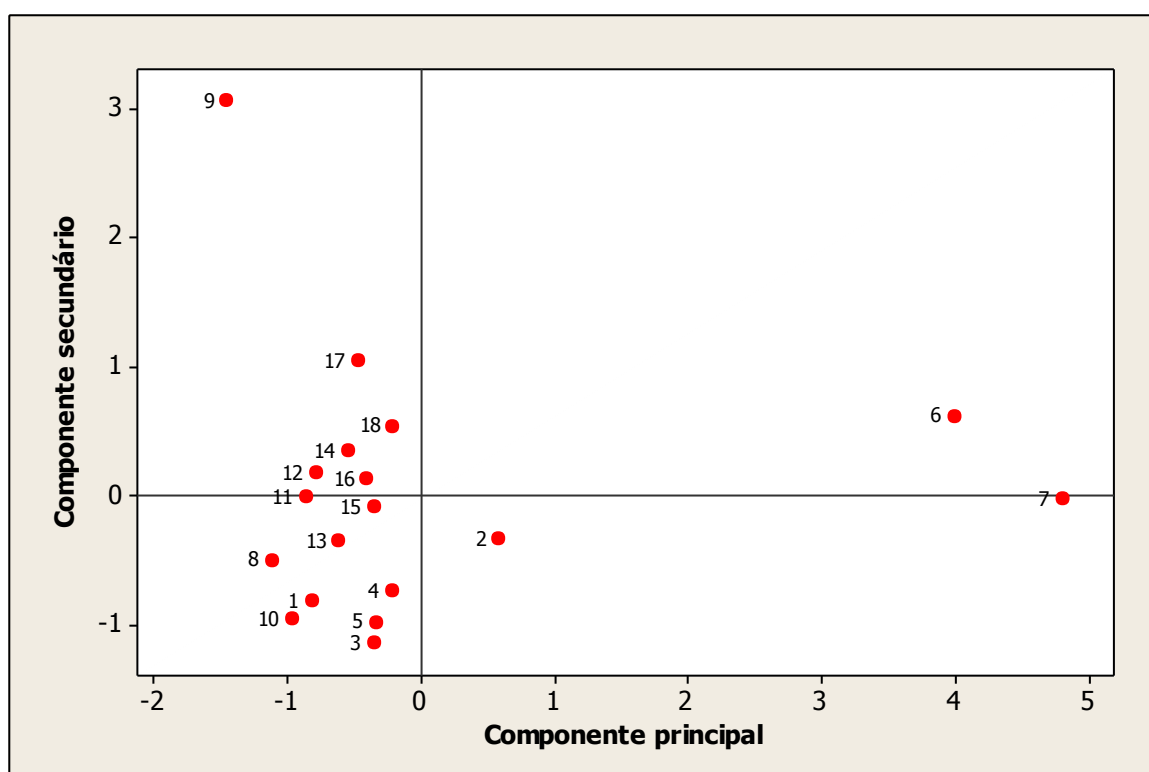


Figura 17. Gráfico de escores PC1xPC2.

Utilizando a análise de agrupamento hierárquico (HCA), pelo dendograma das amostras (figura 18) temos a formação de três agrupamentos, porém as amostras

apresentam pouca similaridade; esses agrupamentos se dão basicamente pela salinidade das amostras. Já na figura 19, pelo dendograma dos parâmetros, temos que entre ferro e manganês há uma similaridade, e estes estão relacionados com a salinidade da amostra.

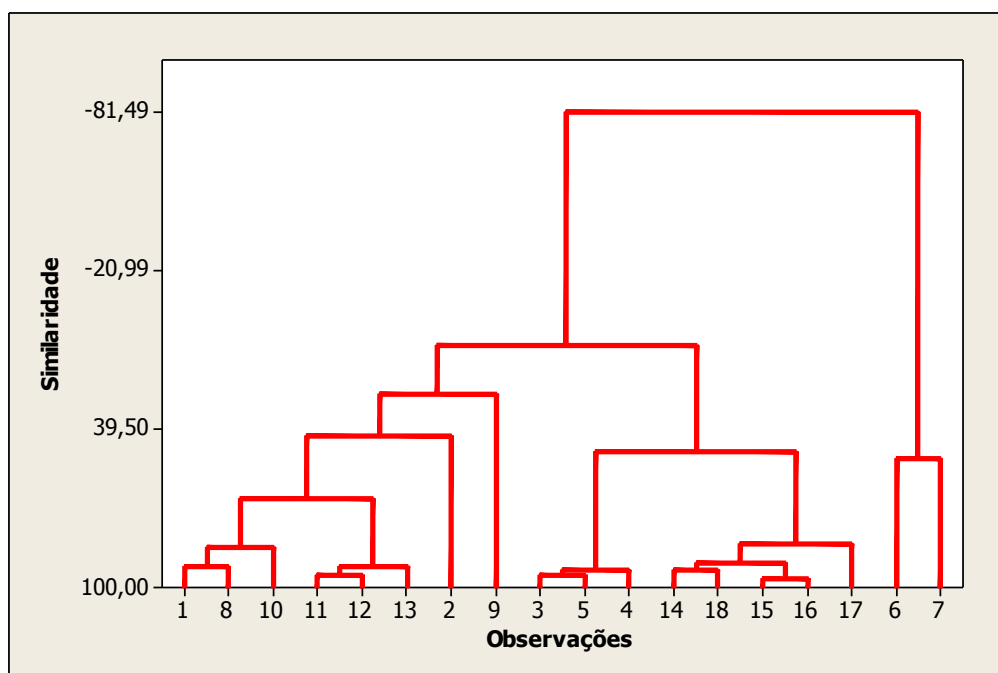


Figura 18. Dendograma das amostras distribuídas no sistema em relação às distâncias Euclidianas, utilizando o método de ligação de Ward's.

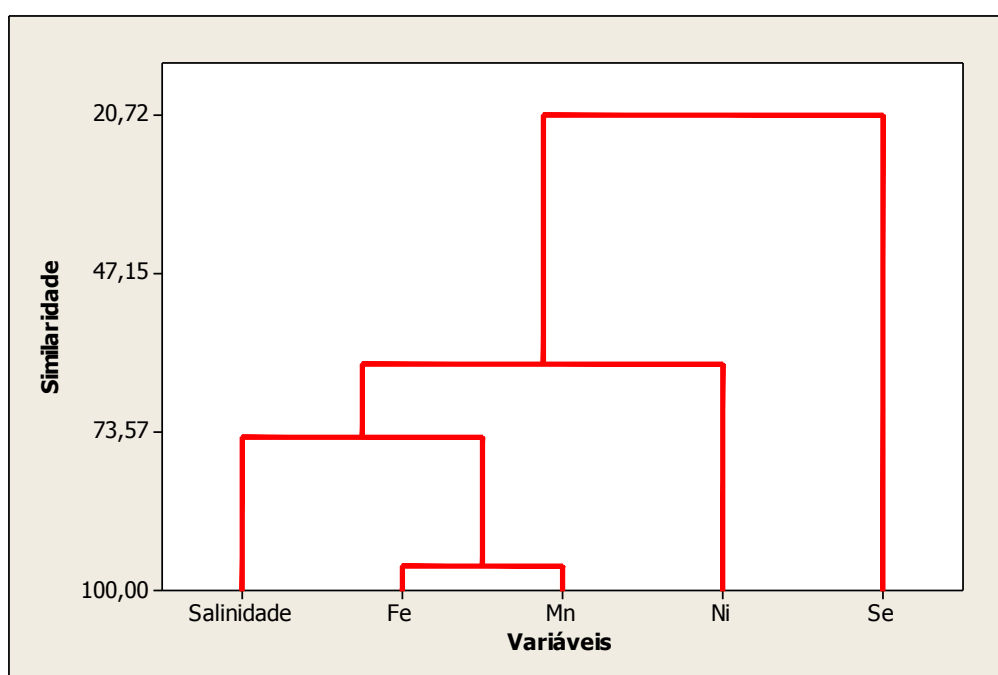


Figura 19. Dendrograma dos parâmetros distribuídos no sistema em relação às distâncias dos coeficientes de correlação, utilizando o método de ligação de Ward's.

Foi avaliado também as correlações das variáveis pelo coeficiente de Pearson - r (tabela 22). O coeficiente de correlação de Pearson varia de -1 a 1. O sinal indica direção positiva ou negativa do relacionamento e o valor sugere a força da relação entre as variáveis. Uma correlação perfeita (-1 ou 1) indica que o escore de uma variável pode ser determinado exatamente ao se saber o escore da outra. No outro oposto, uma correlação de valor zero indica que não há relação linear entre as variáveis. Todavia, como valores extremos (0 ou 1) dificilmente são encontrados, na prática é importante interpretar a magnitude dos coeficientes. Geralmente valores entre 0,10 e 0,29 são considerados pequenos; escores entre 0,30 e 0,49 são considerados como médios; e valores entre 0,50 e 1 são interpretados como grandes, ou seja, com correlação.⁵¹ Os valores dos coeficientes de Pearson para as variáveis em estudo estão apresentados na tabela 22.

Tabela 22. Coeficiente de correlação de Pearson (r) para as variáveis em estudo.

	Salinidade	Fe	Mn	Ni	Se
Salinidade	1				
Fe	0,56	1			
Mn	0,63	0,92	1		
Ni	0,26	0,37	0,56	1	
Se	-0,17	-0,19	-0,17	-0,11	1

Pelos coeficientes de Pearson temos que a maior correlação ocorre entre Fe - Mn, seguida da correlação de Mn - Salinidade e Fe - Salinidade, temos também uma boa correlação de Mn - Ni. Esses resultados confirmam o que foi obtido no dendograma das variáveis (figura 19).

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados alcançados é possível concluir que o procedimento proposto permite a determinação de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se, e V em amostras de água produzida com salinidade de até 150000 mg L⁻¹ de NaCl com boa exatidão e precisão utilizando uma técnica multielementar, sem necessidade de pré-concentração e tendo a digestão ácida assistida com radiação por micro-ondas (15 g de amostra com 2,0 mL de HNO₃) como pré-tratamento das amostras. Vale ressaltar que para Co, Cr e V a maioria dos resultados ficaram abaixo do LD, mas abaixo também dos níveis permitidos para descarte de efluentes pela CONAMA nº 430/2011 e nº393/2007.

Com o estudo estatístico dos dados pode-se concluir que a composição das águas produzidas é muito variada, provavelmente devido as inúmeras fontes dos elementos em estudo na água produzida (água conata, água do aquífero, água injetada, petróleo, fluidos de perfuração, corrosão de dutos,...), sendo necessários procedimentos de determinação para caracterizá-las e auxiliar em seu reuso e/ou descarte, colaborando com o controle e gestão das atividades de petróleo e gás. Além disso, boas correlações entre as concentrações de ferro, manganês e salinidade foram obtidas.

Assim, o procedimento analítico proposto torna-se uma boa perspectiva aos procedimentos descritos na literatura para determinação de elementos traço em água produzida de petróleo, tornando-se vantajoso principalmente no aumento alcançado para a frequência analítica, visto que é gasto em torno de 6 minutos para a análise dos 7 elementos em uma amostra por ICP OES, enquanto que são gastos aproximadamente 6 minutos para análise de um elemento nos procedimentos comparativos que utilizam ET AAS.

6. SUGESTÃO DE TRABALHO FUTURO

Verificar a exatidão do método através da reprodução de outros trabalhos encontrados na literatura: análise do Mn por ET AAS²³ e a análise de Cr, Fe, Mn, Ni e V por ICP-MS, após digestão ácida e diluição da amostra em 200 vezes,¹² utilizando um número maior de amostras com salinidade variada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TYSON, J. F. Analytical Spectroscopy Library. Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detectors. Chapter 1 FIA - Atomic spectrometry: a synergic combination for chemical analysis. Volume 9. Editora Elsevier, 1999.
2. BARBOSA, E. M.; BARATA, M. M. L.; HACON, S. S. A saúde no licenciamento ambiental: uma proposta metodológica para a avaliação dos impactos da indústria de petróleo e gás. *Ciênc. Saúde Colet.*, **17(2)**, 299-310, 2012.
3. CORRÊA, O. L. S. Petróleo: noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
4. TELES, D. R. S.; AZEVEDO, A. E. G.; SANTOS, C. P. L. Caracterização Isotópica de água de formação hipersalina de um campo de petróleo da Bacia do Recôncavo, Brasil. *Rev. Bras. Geofis.*, **28(2)**, 291-301, 2010.
5. UTVIK, T. I. R. Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the north sea. *Chemosphere*, **39**, 2593 -2606, 1999.
6. TEIXEIRA, H. M. F. Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multielementar de água conata em amostras de petróleo. Tese de Doutorado. Programa de Pós- Graduação em Química da PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2007. 234f.
7. SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum. CD&W Inc, Laramie, Wyoming, USA, 2006.
8. NACHEVA, P. M.; CAMPEROS, E. R.; YOVAL, L. S. Treatment of petroleum production wastewater for reuse in secondary oil recovery. *Water Sci. and Tech.*, **57**, 875-882, 2008.
9. Development document for proposed effluent limitations guidelines and standards for synthetic-based drilling fluids and other non-aqueous drilling fluids in the oil and gas extraction point source category, EPA 821-B-98-021, US EPA, 1999.
10. KHARAKA, Y. K.; THORDSEN, J. J.; KAKOUROS, E.; HERKELRATH, W. N. Impact of petroleum production on ground and surface waters: Results from the Osage-Skiatook petroleum environmental research site A. *Environ. Geoscienc.*, **12**, 127-138, 2005.
11. BEZERRA, M. A.; MAÊDA, S. M. N.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B.; SANTELLI, R. E. Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by

inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction. *Spectrochim. Acta Part B*, **62**, 985 - 991, 2007.

12. RIBEIRO, V. S. Caracterização de águas produzidas provenientes de campos petrolíferos *onshore* do Estado do Sergipe. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Sergipe. Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa. Núcleo de Pós-Graduação em Química. São Cristóvão/SE. 2013, 89 p.

13. IHARA, P. M. Aplicação de ensaios ecotoxicológicos com diferentes organismos-teste na determinação da toxicidade da água produzida. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação oceanografia física, química e geológica, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008, 82 p.

14. AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Hazard. Mater.*, **170**, 530 - 551, 2009.

15. BRASIL. Resolução CONAMA N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 – Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acessado em 31 de Agosto de 2014.

16. BRASIL. Resolução CONAMA N° 393, DE 08 DE AGOSTO DE 2007 - Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>. Acessado em 31 de Agosto de 2014.

17. NASCIMENTO, L. M. O princípio constitucional da eficiência aplicado à ortoga e a cobrança da água produzida na exploração petrolífera. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Direito da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009, 216 p.

18. RITTENHOUSE, G.; FULTON III, R. B., GRABOWSKI, R. J., BERNARD, J. L. Minor elements in oil-field waters. *Chem. Geol.*, **4**, 189 - 209, 1969.

19. KHARAKA, Y. K.; MAEST, A. S.; CAROTHERS, W. W.; LAW, L.M.; LAMOTHE, P. J.; FRIES, T. L. Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi Salt Dome Basin, USA. *Applied Geochem.*, **2**, 543 - 561, 1987.

20. OLIVEIRA, E. P.; SANTELLI, R. E.; CASSELLA, R. J. Direct determination of lead

in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry X-ray fluorescence using Ir–W permanent modifier combined with hydrofluoric acid. *Anal. Chim. Acta*, **545**, 85 - 91, 2005.

21. CASSELLA, R. J.; OLIVEIRA, E. P.; MAGALHÃES, O. I. B. Direct determination of vanadium in high saline produced waters from offshore petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **69**, 48 - 54, 2006.

22. OLIVEIRA, E. P.; SANTELLI, R. E.; CASSELLA, R. J. Combined use of Pd and HF as chemical modifiers for the determination of total chromium in produced waters from petroleum exploration by ET AAS. *Microchem. J.*, **89**, 116 - 122, 2008.

23. CASSELLA, R. J.; REIS, L. G. T.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P. Direct determination of manganese in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ir–W as permanent modifier. *Talanta*, **85**, 415 - 419, 2011.

24. BEZERRA, M. A.; CONCEIÇÃO, A. L. B.; FERREIRA, S. L. C. Doehlert matrix for optimisation of procedure for determination of nickel in saline oil-refinery effluents by use of flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud-point extraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 798 - 803, 2004.

25. FREIRE, A. S.; SANTELLI, R. E. Trace elements determination in high salinity petroleum produced formation water by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after matrix separation using Chelex-100® resin. *Spectrochim. Acta Part B*, **71-72**, 92 - 97, 2012.

26. DÓREA, H. S.; BISPO, J. R. L.; ARAGÃO, K. A. S.; CUNHA, B. B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J. P. H.; ROMÃO, L. P. C. GARCIA, C. A. B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchem. J.*, **85**, 234–238 2007.

27. BEZERRA, M. A.; MAÊDA, S. M. N.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B.; SANTELLI, R. E. Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction. *Spectrochim. Acta Part B*, **62**, 985 - 991, 2007.

28. SANTELLI, R. E.; FREIRE, A. S.; OLIVEIRA, E. P.; LEMOS, V. A.; NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A. Use of functionalized resin for matrix separation and trace elements determination in petroleum produced formation water by inductively coupled plasma mass spectrometry. *ISRN Anal. Chem.*, 2012, Article ID 764271, 1 -

8, 2012.

29. PIMENTEL, P. M.; ANJOS, M. J.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; GONÇALVES JR., L. M.; SILVA JR., C. N.; LOPES, R. T. Multi-elemental analysis of produced water by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. *Talanta*, **74**, 1231–1235, 2008.

30. OHLWEILER, O. A. Fundamentos de Análise Instrumental. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

31. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. Análise Instrumental. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

32. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5° Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

33. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Tradução da 8ª Edição norte-americana. São Paulo: Editora Thomson, 2006. 999 p.

34. GINÉ, M. F. Espectrometria de emissão atômica. Plasma acoplado indutivamente. Piracicaba: CENA, 1998.

35. COLEMAN, G. N. Adventures in sample introduction for ICP OES and ICP-MS. Meinhard glass products. A division of analytical references materials. In: www.armi.com/news/presentations/2003/mgp_sampleintro.pps

36. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. Principles of Instrumental Analysis. 4° Ed. Orlando, Flórida, EUA: Saunders College Publishing, 1992.

37. MORISHIGE, Y.; KIMURA, A. Ionization Interference in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Sei Technical Review*, **66**, 106 - 111, 2008.

38. ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: O estado da arte. *Quím. Nova*, **20 (6)**, 2007, 638 – 643.

39. SMITH, F. E.; ARSENAULT, E. A. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. *Talanta*, **43**, 1207 - 1268, 1996.

40. MOURA, F. A. L. Avaliação da digestão de amostras de piche assistida por radiação de micro-ondas e determinação de metais por ICP OES. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2006. 92p.

41. KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Ed CENA/USP, Piracicaba, 1ª edição, 2008, 340f.

42. BIZZI, C. A.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; OLIVEIRA, J. S. S.; SCHMIDT, L.; MELLO, P. A.; FLORES, E. M. M. Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O₂ pressure. *Anal. Chim. Acta*, **837**, 16 - 22, 2014.
43. FRESCHI, C. D.; FRESCHI, G. P. G.; NETO, J. A. G.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Arsenic as internal standard to correct for interferences in the determination of antimony by hydride generation in situ trapping graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, **60**, 759 – 763, 2005.
44. DETTMAN, J. R.; OLESIK, J. W. Reduction of matrix effects in quantitative and semi-quantitative inductively coupled plasma-optical emission spectrometry using a partial local thermodynamic equilibrium model and an internal standard. *Spectrochim. Acta Part B*, **76**, 96 - 108, 2012.
45. ALMEIDA, J. R. Determinação de elementos-traço em água associada ao petróleo por ICP OES. Relatório final. Programa institucional de iniciação científica da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013, 11p.
46. CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. - Washington, D.C.: APHA, 1995.
47. SOUZA, M. O. Otimização do procedimento de extração em ponto nuvem de Pb, Cd e Cr em água produzida de petróleo usando DDTC-Na e ditizona como complexante. Monografia de conclusão de curso. Departamento de Química – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012, 53 p.
48. Association of Official Analytical Chemists. Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals. In: Horwitz W. Official Methods of Analysis of AOAC International, 2002.
49. MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Quím. Nova*, **21 (4)**, 467-469, 1998.
50. CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Quim. Nova*, **30 (2)**, 481-487, 2007.
51. FIGUEIREDO FILHO, D. B.; SILVA JÚNIOR, J. A. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). *Rev. Polít. Hoje*, **18 (1)**, 115-146, 2009.

8. ANEXOS

Anexo A: Concentração de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se, V e salinidade de amostras de água produzida.

Tabela A. Concentração de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Se, V e salinidade de amostras de água produzida.

Amostra	Salinidade (mg L ⁻¹)	Co	Cr	Fe	Mn (µg Kg ⁻¹)	Ni	Se	V
PW6	29745	<LD	1,33 ± 0,18	515,1 ± 7,2	461,6 ± 12,4	14,82 ± 4,58	5,74 ± 0,46	<LD
PW7	115557	1,29 ± 0,28	<LD	388,1 ± 7,4	1637,9 ± 12,7	45,36 ± 4,68	10,61 ± 0,19	<LD
PW8	135234	<LD	<LD	155,2 ± 7,3	140,1 ± 12,4	2,85 ± 0,12	<LD	<LD
PW9	147554	0,98 ± 0,22	2,44 ± 0,56	1213,6 ± 7,9	95,5 ± 13,4	5,83 ± 0,28	14,04 ± 0,76	<LD
PW10	149777	<LD	<LD	110,4 ± 7,5	171,2 ± 12,8	<LD	7,82 ± 0,68	<LD
PW11	221563	2,38 ± 0,10	34,90 ± 0,56	25881,4 ± 8,8	45962,5 ± 14,1	54,20 ± 4,67	24,95 ± 0,80	<LD
PW12	222665	<LD	3,62 ± 0,38	68937,8 ± 9,8	52240,4 ± 13,8	18,77 ± 4,85	8,67 ± 0,20	<LD
PW13	7213	3,25 ± 0,30	<LD	10,36 ± 0,36	1553,40 ± 2,0	11,04 ± 0,31	19,00 ± 1,63	<LD
PW14	30661	5,23 ± 0,46	<LD	1505,0 ± 1,9	523,12 ± 1,69	16,22 ± 0,36	149,50 ± 0,90	<LD
PW15	54905	1,13 ± 0,20	1,29 ± 0,26	98,78 ± 0,46	779,7 ± 1,4	2,08 ± 0,16	7,05 ± 0,29	<LD
PW16	74380	<LD	<LD	12,57 ± 0,37	1654,1 ± 1,5	5,78 ± 0,38	40,02 ± 0,89	<LD
PW17	76918	<LD	<LD	27,08 ± 0,39	5226,7 ± 2,3	4,06 ± 0,34	47,00 ± 0,53	<LD
PW18	82580	<LD	<LD	19,00 ± 0,39	4935,8 ± 1,8	5,67 ± 0,42	26,86 ± 0,51	74,38 ± 0,28
PW19	142277	0,92 ± 0,18	<LD	80,48 ± 0,39	1368,76 ± 0,49	2,13 ± 0,17	55,97 ± 0,54	84,94 ± 0,49
PW20	143451	<LD	<LD	10,57 ± 0,35	1772,90 ± 0,23	5,70 ± 0,44	38,36 ± 1,01	<LD
PW21	145017	<LD	<LD	33,71 ± 0,39	1774,59 ± 0,96	4,55 ± 0,20	46,93 ± 1,18	13,12 ± 0,81
PW22	152257	<LD	<LD	1498,2 ± 1,9	4160,0 ± 7,0	<LD	81,54 ± 0,58	61,72 ± 2,08
PW23	157347	<LD	<LD	5,20 ± 0,37	5358,2 ± 2,2	6,11 ± 0,38	60,33 ± 0,61	<LD