

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

**Determinação de fósforo e enxofre em petróleo por ICP  
OES: comparação de diferentes procedimentos para o  
preparo de amostras**

**Maria Aparecida Ribeiro**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2015**

**Maria Aparecida Ribeiro**

**Determinação de fósforo e enxofre em petróleo por ICP  
OES: comparação de diferentes procedimentos para o  
preparo de amostras**

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 concentração Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima

**VITÓRIA  
2015**

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

---

Ribeiro, Maria Aparecida, 1987-  
R484d      Determinação de fósforo e enxofre em petróleo por ICP OES :  
comparação de diferentes procedimentos para o preparo de  
amostras / Maria Aparecida Ribeiro. – 2015.  
97 f. : il.

Orientador: Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima.  
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal  
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Petróleo. 2. Fósforo. 3. Enxofre. 4. Emulsões. 5.  
Preparação de amostra (Química). 6. ICP OES. I. Carneiro, Maria  
Tereza Weitzel Dias. II. Universidade Federal do Espírito Santo.  
Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

---

# **Determinação de fósforo e enxofre em petróleo por ICP OES: comparação de diferentes procedimentos para o preparo de amostras**

**Maria Aparecida Ribeiro**

**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.**

**Aprovada em 15/05/2015 por:**

---

**Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Orientadora**

---

**Prof. Dr. Joaquim Araújo Nóbrega**  
**Universidade Federal de São Carlos**

---

**Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Mai de 2015**

*Dedico este trabalho a Deus, aos meus  
Pais Galziro e Angela, ao meu marido Josué Jr. e aos amigos pelo  
Incentivo e apoio durante esta jornada.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por minha vida, família e amigos.

Aos meus pais, Galziro e Angela, pelo amor incondicional, pela luta durante todos estes anos para me proporcionar o melhor. Pelo amor, apoio e carinho que sempre senti durante todos estes anos longe de casa.

A professora Dra Maria Tereza, pela orientação, ensinamentos, apoio e confiança durante este período.

Ao Josué Jr., amor da minha vida, amigo que me incentivou desde o início desta caminhada.

Aos professores Dr. Joaquim Araújo Nóbrega e Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde por aceitarem fazer parte desta banca.

Ao Programa de Pós-graduação da UFES, ao LABPETRO, à PETROBRAS, à ANP, a CAPES e FAPES por fornecerem o apoio financeiro e equipamentos.

Ao Laboratório de Caracterização do NCQP/UFES pelo auxílio com equipamentos, reagentes quando necessário e pelo apoio e esclarecimentos durante procedimentos de extração.

Ao LabServ/UFES pelo fornecimento das amostras de petróleo utilizadas neste trabalho

Aos amigos que encontrei neste curto tempo e que foram anjos em meu caminho, Kamila, Luiza, Rafael, Murilo, Alex, Roberta, Poliane, Bruna, Reginaldo.

Em especial a Kamila, técnica do LEA/NCPQ da UFES, e a Luiza, aluna de iniciação científica, pela ajuda com equipamentos e procedimentos de preparo de amostra além do apoio e amizade construída.

A todos do Laboratório de Espectrometria Atômica.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.*  
*(Madre Teresa de Calcutá)*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Alguns compostos de enxofre presentes no petróleo: a) mercaptanas, b) tiofenóis, c) cicloalcanostiós, d) tiofenos, e) benzotiofenos e f) alquilbenzotiofenos .	19
<b>Figura 2.</b> Estrutura de asfalteno .....	19
<b>Figura 3.</b> Conjunto de rochas para a acumulação de petróleo .....	23
<b>Figura 4.</b> Sequência de ignição do plasma: A - fluxo do gás argônio na tocha, B- formação de campo magnético na bobina de indução, C- Descarga elétrica produz elétrons livres, D – elétrons livres são acelerados pelo campo magnético e E- introdução de amostra pelo tubo central .....	29
<b>Figura 5.</b> Processos que ocorrem no plasma quando o aerossol é introduzido .....	30
<b>Figura 6.</b> Representação das zonas do plasma e a temperatura em função da altura em relação a bobina de indução .....	30
<b>Figura 7.</b> Configuração radial a esquerda e axial a direita.. .....	31
<b>Figura 8.</b> Exemplos de nebulizadores pneumáticos: (a) concêntrico, (b) fluxo cruzado e (c) Babington.. .....	32
<b>Figura 9.</b> Estrutura das emulsões O/W e W/O.....	37
<b>Figura 10.</b> Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, modelo Optima 7000 DV (PerkinElmer, EUA) .....	42
<b>Figura 11.</b> Forno micro-ondas Multiwave 3000 (Anton Paar, Austria).....	44
<b>Figura 12.</b> Aparelho de Fluorescência de raios – X com energia dispersiva .....	44
<b>Figura 13.</b> Sistema extrator utilizado na norma ASTM D 6470-99 com alterações..	49
<b>Figura 14.</b> Microemulsões obtidas pelo procedimento proposto.....	51
<b>Figura 15.</b> Espectro do P analisado nos comprimentos de onda 177,434; 178,221 e 213,617 respectivamente. ....	57
<b>Figura 16.</b> Espectro do S analisado nos comprimentos de onda 180,669; 181,975; 182,037 e 182,563, respectivamente .....	57
<b>Figura 17.</b> Gráfico para a significância dos parâmetros (Pot, GN, GA e TAsp) e suas interações (t student x erro padrão = 0,1665) . Gráfico obtido pelo <i>Microsoft Excel</i>	

2007. ....	60
<b>Figura 18.</b> Superfície de resposta gerada pelo modelo quadrático para a determinação de P e S em extrato obtido pela norma ASTM D6490-99 (Software: versão teste do Statistica 6.0) .....	64
<b>Figura 19.</b> Amostras obtidas a partir do programa de digestão com tubos de PTFE. ....	68
<b>Figura 20.</b> Gráfico para a significância dos parâmetros (Pot, GN, GA e TAsp) e suas interações no digerido de petróleo. Gráfico obtido pelo <i>Microsoft Excel</i> 2007. ....	71
<b>Figura 21.</b> Superfície de resposta gerada pelo modelo quadrático para a determinação de P e S em digerido de petróleo. (Software: versão teste do Statistica 6.0) .....	74
<b>Figura 22.</b> Gráfico de correlação entre o procedimento de digestão por ICP OES e o comparativo para S ASTM D 4294. ....	78
<b>Figura 23.</b> Fotos das microemulsões obtidas por microscópio óptico. ....	79
<b>Figura 24.</b> Superfícies de resposta para cada parâmetro estudado da microemulsão. (Software: Statistica) .....	80
<b>Figura 25.</b> Gráfico de correlação entre o procedimento de formação de microemulsão por ICP OES e o comparativo para S ASTM D 4294. ....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificação quanto à composição de Hidrocarbonetos .....	21
<b>Tabela 2.</b> Matriz usada para a triagem utilizando planejamento fatorial completo $2^4$ .. .....	40
<b>Tabela 3.</b> Condições operacionais do ICP OES na visão axial (P) e radial (S). .....	43
<b>Tabela 4.</b> Caracterização das amostras de petróleo utilizadas no trabalho. ....	47
<b>Tabela 5.</b> Condições utilizadas para digestão de amostras de petróleo em forno micro-ondas.....	50
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros e níveis utilizados no planejamento fatorial $2^4$ .....	56
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros e níveis utilizados no planejamento fatorial $2^4$ .....	58
<b>Tabela 8.</b> Matriz contraste com níveis de cada parâmetro e respectivas intensidades normalizadas obtidas. ....	59
<b>Tabela 9.</b> Efeitos das variáveis e suas interações para o planejamento fatorial $2^4$ ..	60
<b>Tabela 10.</b> Condições para cada nível utilizadas para o CCD. ....	61
<b>Tabela 11.</b> Matriz para o CCD para a otimização dos parâmetros Pot e GN e intensidades normalizadas obtidas em cada condição. ....	62
<b>Tabela 12.</b> Análise de variância para o extrato de petróleo. ....	63
<b>Tabela 13.</b> Condições operacionais do ICP OES para a determinação de P e S em extrato de petróleo .....	64
<b>Tabela 14.</b> Valores de $R^2$ e faixas de recuperação (%) obtidos para o extrato de petróleo por diferentes curvas de calibração por equiparação de matriz e com Ir, Mo e Y como padrão interno. ....	65
<b>Tabela 15.</b> Figuras analíticas de mérito para o extrato de petróleo. ....	66
<b>Tabela 16.</b> Recuperações e concentrações obtidas por ICP OES para P e S, além da % m / m obtida pela ASTM D 4294. ....	67
<b>Tabela 17.</b> Programa de aquecimento utilizando tubos de PTFE com jaquetas de pressão de peek <sup>®</sup> . ....	68
<b>Tabela 18.</b> Parâmetros e níveis utilizados no planejamento fatorial $2^4$ . ....	69
<b>Tabela 19.</b> Parâmetros e seus níveis realizados nos 16 experimentos do planejamento fatorial $2^4$ com as intensidades normalizadas. ....	70
<b>Tabela 20.</b> Efeitos das variáveis e suas interações para o planejamento fatorial $2^4$ . ..	71

<b>Tabela 21.</b> Faixas de variação utilizadas para o CCD para o digerido de petróleo. .	72
<b>Tabela 22.</b> Parâmetros e seus níveis utilizados no CCD e intensidades normalizadas obtidas para análise de P e S em digerido de petróleo. ....	72
<b>Tabela 23.</b> Análise de variância para determinação de P e S em digerido de petróleo. ....	73
<b>Tabela 24.</b> Condições operacionais do ICP OES para análise de P e S no digerido de petróleo. ....	75
<b>Tabela 25.</b> Valores de $R^2$ e faixas de recuperação (%) obtidos para o digerido de petróleo por diferentes curvas de calibração por equiparação de matriz e com Ir, Mo e Y como padrão interno. ....	76
<b>Tabela 26.</b> Parâmetros de desempenho para o digerido de petróleo. ....	76
<b>Tabela 27.</b> Estudo de exatidão utilizando percentual de recuperação para P e material de referência (Nist 1634.c) para S. ....	77
<b>Tabela 28.</b> Valores de $R^2$ e faixas de recuperação (%) obtidos para microemulsão com uso de Sc e Y como padrão interno. ....	81
<b>Tabela 29.</b> Parâmetros de desempenho para a microemulsão ....	81
<b>Tabela 30.</b> Estudo de exatidão utilizando percentual de recuperação para P e material de referência (Nist 1634.c) para S. ....	82
<b>Tabela 31.</b> Comparação entre procedimentos de preparo de amostra. ....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANOVA** - Análise de variância (*Analysis of variance*)
- API** - *American Petroleum Institute*
- ASTM** - *American Society for Testing and Materials*
- BEC**– Concentração equivalente do branco (*Background Equivalent Concentration*)
- CCD** - Planejamento composto central (*Central composite design*)
- CRM** - Material de referência certificado (*Certified reference material*)
- CV AAS** -Espectrometria de absorção atômica com vapor frio (*Cold - Vapor Atomic Absorption Spectrometry*)
- DV** –*Dual view*
- EDXRF** – Espectrometria de raios-x com energia dispersiva
- GF AAS** - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*)
- GLP** – Gás liquefeito de petróleo
- ICP OES** - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)
- ICP-MS** – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
- LABSERV**– Laboratório de Serviços Tecnológicos do LabPetro
- LABPETRO** – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo
- LOD** - Limite de detecção (*Limit of detection*)
- LOQ** - Limite de quantificação (*Limit of quantification*)
- NCQP**– Núcleo de Competência em Química do Petróleo
- NIST** - *National Institute of Standards and Technologies*
- PI** –Padrão interno
- PTFE**– Politetrafluoretileno
- RF** –Radiofrequência
- RSD** –Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*)
- RSM** - Metodologia de superfície de resposta (*Response surface methodology*)
- TRITON X-100**– *Surfactant 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol*

## RESUMO

A presença de enxofre e fósforo no petróleo ocasiona diversos problemas na indústria petrolífera como, por exemplo, a desativação de catalisadores, deposição nas torres de destilação, corrosão e queda na qualidade dos derivados, além da poluição ambiental. Dessa forma são necessárias técnicas analíticas sensíveis, eficientes e rápidas para a determinação destes elementos no petróleo permitindo que ações preventivas e/ou corretivas sejam tomadas na extração do mesmo e durante seu refino. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um procedimento para determinação de fósforo e enxofre em petróleo pela técnica ICP OES usando três diferentes procedimentos de preparo de amostra: extração à quente com solventes orgânicos, digestão ácida assistida por micro-ondas e formação de microemulsão. Foram utilizadas as linhas espectrais 181,975 nm (I) na configuração radial para enxofre e 213,617 nm (I) na configuração axial para fósforo. O primeiro procedimento de preparo de amostra que utilizou a extração com solvente à quente não representou uma boa alternativa para a determinação total dos elementos, pois a eficiência de extração dos mesmos foi baixa. Para a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e formação de microemulsão os LOD encontrados foram: 0,01 mg L<sup>-1</sup> para fósforo e 0,05 mg L<sup>-1</sup> para enxofre usando o procedimento de digestão e 0,02 mg L<sup>-1</sup> para fósforo e 2,5 mg L<sup>-1</sup> para enxofre usando o procedimento de formação de microemulsão. Boa exatidão foi alcançada em ambos os procedimentos quando foi avaliado o percentual de recuperação para o fósforo e o material de referência (Nist 1634.c) para o enxofre. No entanto, por sua simplicidade de preparo e baixo custo, a formação de microemulsão pode ser uma boa alternativa de preparo de amostras de petróleo para posterior determinação de fósforo e enxofre por ICP OES.

**Palavras-chave:** Petróleo, fósforo, enxofre, ICP OES, micro-ondas, microemulsão, preparo de amostras.

## ABSTRACT

The presence of sulfur and phosphorus in the crude oil can causes several problems in the petroleum industry as catalysts deactivation, deposited in distillation towers, corrosion and decrease in quality of crude oil as well as environmental pollution. Thus are required sensitive analytical techniques, efficient and fast for the determination of these elements in crude oil allowing preventive and / or corrective are taken in the same extraction and during its refining. This study aims to develop a procedure for determination of phosphorus and sulfur by ICP OES technique in oil, for different sample preparation procedures: hot extraction with solvent organics, acid microwave-assisted acid digestion using and formation of microemulsion. The spectral lines for sulfur 181.975 nm (I) in the radial configuration and 213.617 nm (I) phosphorus in the axial configuration was used for this. The first sample preparation procedure that used the extraction with solvent organics did not represent a good alternative to the full determination of the elements, because the extraction efficiency of them was very low. For the acid digestion assisted by microwave and microemulsion formation have been found LOD: 0.01 mg L<sup>-1</sup> for phosphorus and 0.05 mg L<sup>-1</sup> for sulfur using the digestion procedure, and 0.02 mg L<sup>-1</sup> for phosphorus and 2.5 mg L<sup>-1</sup> for sulfur using the microemulsion formation process. Good accuracy us were achieved in both procedures was evaluated when the recovery percentage for the match and reference material (Nist 1634.c) for sulfur. However, for its simplicity of preparation and low cost, the microemulsion formation can be a good alternative to oil samples preparation for subsequent determination of phosphorus and sulfur by ICP OES.

**Keyword:** Crude oil, phosphorus, sulfur, ICP OES, microwave, microemulsion, sample preparation.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1. Petróleo .....</b>	<b>16</b>
1.1.1. Histórico.....	16
1.1.2. Definição .....	17
1.1.3. Constituintes .....	17
1.1.4. Classificação .....	20
1.1.5. Formação .....	22
1.1.6. Extração .....	23
1.1.7. Refino .....	25
<b>1.2. Problemática dos compostos de fósforo e enxofre em petróleo .....</b>	<b>25</b>
1.2.1. Técnicas empregadas para determinação de enxofre .....	26
1.2.2. Técnicas empregadas para determinação de fósforo.....	27
<b>1.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....</b>	<b>28</b>
<b>1.4. Preparo de amostras de petróleo .....</b>	<b>34</b>
<b>1.5. Microemulsão.....</b>	<b>37</b>
<b>1.6. Planejamento e otimização de experimentos.....</b>	<b>38</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>41</b>
2.1. Geral.....	41
2.2. Específicos .....	41
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>42</b>
<b>3.1. Instrumentação .....</b>	<b>42</b>
3.1.1 Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado .....	42
3.1.2 Forno micro-ondas .....	43
3.1.3 Espectrometria de fluorescência de raios- X de energia dispersiva .....	44
<b>3.2. Reagentes e soluções.....</b>	<b>45</b>

3.3. Amostras.....	46
3.4. Procedimentos de preparo de amostras .....	47
3.4.1 Procedimento de extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99) .....	48
3.4.2 Procedimento da digestão ácida assistida por micro-ondas .....	49
3.4.3 Procedimento de formação da microemulsão .....	50
3.5. Determinação de P e S por ICP OES .....	51
3.5.1 Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES para determinação de P e S.....	51
3.5.2 Estudos de calibração.....	52
3.5.3 Parâmetros de desempenho.....	52
3.5.4 Avaliação da exatidão .....	53
3.5.4.1 Procedimento comparativo .....	53
3.5.4.2 Análise de material de referência .....	54
3.5.4.3 Teste de recuperação .....	54
3.5.5 Determinação de P e S após extração a quente com solventes orgânicos.....	55
3.5.6 Determinação de P e S após digestão ácida assistida por micro- ondas .....	55
3.5.7 Determinação de P e S após formação de microemulsão .....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1. Estudo das linhas espectrais para P e S .....	56
4.2 Extrato obtido por extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470- 99) .....	58
4.2.1 Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES .....	58
4.2.2 Calibração do método .....	64
4.2.3 Parâmetros de desempenho.....	66
4.2.4 Avaliação da exatidão.....	66
4.3. Digestão ácida assistida por micro-ondas .....	67
4.3.1 Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES .....	69
4.3.2 Calibração do método .....	75
4.3.3 Parâmetros de desempenho .....	76

4.3.5 Avaliação da exatidão.....	77
4.4. Formação de microemulsão.....	79
4.4.1 Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES .....	79
4.4.2 Calibração do método .....	80
4.4.3 Figuras analíticas de mérito .....	81
4.4.4 Avaliação da exatidão.....	82
4.5. Comparação entre os procedimentos de preparo de amostra .....	84
5. CONCLUSÕES .....	86
6. REFERÊNCIAS.....	87

## 1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista químico, o petróleo se constitui de uma complexa mistura de hidrocarbonetos saturados (parafinas, isoparafinas, naftenos) contendo também aromáticos, resinas e asfaltenos. A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarbonetos varia muito de petróleo a petróleo, afetando suas propriedades físico-químicas. Outros constituintes como enxofre (S), nitrogênio (N) e oxigênio (O) ocorrem geralmente na forma de compostos orgânicos. Há também metais e sais de ácidos orgânicos.<sup>1-3</sup>

O petróleo extraído do reservatório possui diversas impurezas que podem ser classificadas em oleofílicas e oleofóbicas. As impurezas oleofílicas estão dissolvidas ou são parte integrante do petróleo e estão divididas em: compostos sulfurados, compostos nitrogenados, compostos oxigenados, resinas e asfaltenos e compostos organometálicos. Nas impurezas oleofóbicas se incluem água, argilas, areias, sedimentos e sais como: cloretos, brometos, iodetos, sulfetos entre outros. Sendo a principal fonte desta impureza as gotículas de fluidos aquosos, salinos conhecidos como água de formação presentes desde as jazidas.<sup>3</sup>

Nas impurezas presentes no petróleo encontram-se contaminantes como compostos de fósforo (P) e enxofre (S). Estes elementos podem agir contribuindo para a complexidade do processo de refino, causando envenenamento de catalisadores, corrosão das peças internas dos motores de combustão devido à formação de ácidos ( $H_2SO_4$  e  $H_2SO_3$ ), acúmulo de sólidos nas tubulações e em outros equipamentos por onde o petróleo passa.<sup>3-5</sup>

A remoção de impurezas no petróleo se inicia nos campos de produção onde gases e a água livre são removidos por separadores gravitacionais, logo após o petróleo é desidratado e o produto deste é transportado para as refinarias.<sup>3,4</sup>

Nos combustíveis, o enxofre é responsável pela emissão de óxidos ( $SO_x$ ) e partículas que contribuem para a poluição e acentuam a chuva ácida, além de agravar a corrosão nas torres de destilação. Nas refinarias estes fatores contribuem para que a determinação deste elemento deva ser realizada em análises de rotina devido ao seu papel importante na qualidade e, conseqüentemente, no preço de mercado para o petróleo e seus derivados.<sup>3-5</sup>

Os compostos de fósforo presentes no fluido fraturante contaminam o petróleo, podendo causar depósitos na torre de destilação e provocar a desativação de catalisadores através da formação de compostos voláteis.<sup>6</sup>

Devido aos problemas ocasionados pela presença destes elementos é necessário o conhecimento de suas concentrações no petróleo para que possam ser tomadas ações preventivas e/ou corretivas na extração do mesmo. Desta forma, torna-se necessário o uso de técnicas analíticas sensíveis, rápidas e eficazes para a determinação desses elementos.

O ICP OES tem papel de destaque por ser uma técnica multielementar, rápida, de boa sensibilidade e exatidão. Seu uso requer, normalmente, que a amostra esteja na forma líquida, necessitando muitas vezes algum tratamento prévio. Este tratamento, no caso do petróleo, pode ser desde uma simples diluição com um solvente apropriado até procedimentos mais complexos envolvendo a digestão com misturas ácidas e assistidas por micro-ondas.

Diluições com solventes orgânicos, apesar de sua simplicidade, apresentam alguns inconvenientes, tais como a baixa estabilidade do analito, utilização de solventes tóxicos, além da elevada carga orgânica inserida, causando instabilidade no plasma.

A decomposição das amostras de petróleo se apresenta com um procedimento de preparo de amostra muito utilizado, visto que diminuem problemas de introdução de amostras orgânicas no plasma. Os procedimentos pra este fim são os de combustão das amostras e digestão assistida por micro-ondas. Porém, estes procedimentos podem ser demorados, necessitando do uso de reagentes corrosivos, além de estarem sujeitos à perda de voláteis e contaminações.<sup>7-10</sup>

Um meio para diminuir custo e tempo, requeridos nos procedimentos de digestão, e diminuir a carga orgânica do petróleo quando comparada com procedimentos de diluição direta com solventes orgânicos, é o uso de emulsões e microemulsões. Devido sua estabilidade e simplicidade de preparo, a microemulsão pode ser uma alternativa como preparo de amostras de petróleo.<sup>11,12</sup>

Logo, devido à complexidade das amostras de petróleo, fazem-se necessários procedimentos de preparo de amostras eficientes juntamente com técnicas analíticas sensíveis para a determinação destes elementos em amostras de petróleo.

## 1.1 Petróleo

### 1.1.1 Histórico

Acredita-se que o uso do petróleo tenha sido iniciado há cerca de 6 mil anos. Como não existiam as técnicas atuais de perfuração, infere-se que as reservas encontradas estavam na superfície ou muito próximas dela. A utilização de derivados de petróleo, como o asfalto e o betume era comum na antiguidade. Descobertas arqueológicas indicam que, já no século IV, o asfalto era empregado na construção de cidades e pavimentação de estradas.<sup>1,2</sup>

Tem-se como marco da exploração comercial do petróleo o ano de 1959, em Tittusville, Pensilvânia onde o Coronel Drake produziu 2 m<sup>3</sup> por dia de petróleo com um sistema de prospecção movido a vapor num poço de 21 metros. Após as descobertas da destilação do petróleo foi possível a obtenção de produtos como querosene e lubrificantes, os quais apresentaram grande valor agregado, pois substituíam o petróleo de baleia, bastante empregado na iluminação. Esses fatos marcaram o início da era do petróleo.<sup>3,4</sup>

Nas primeiras destilações do petróleo a gasolina não era o produto de interesse, devido a alta inflamabilidade. Durante o processo era misturada ao querosene ou lançada nos rios. Porém, os avanços na indústria automobilística, com a invenção dos motores de combustão interna e produção em larga escala de automóveis, tornaram a gasolina e o diesel produtos de valor, impulsionando e intensificando a exploração e o refino do petróleo.<sup>1,2</sup>

No final do século XIX um novo método de perfuração utilizando processo rotativo permitiu a perfuração de poços mais profundos. Em 1900, no Texas, foi encontrado petróleo a 314 m de profundidade com o processo rotativo. As melhorias nos processos de perfuração e exploração chegaram a alcançar poços com 10.000 metros de profundidade e, nos anos 50, intensificaram a prospecção em mar.<sup>3,5</sup>

Do início dos anos 70 até os anos 90 os avanços tecnológicos no aprimoramento de dispositivos de aquisição, processamento e interpretação de dados sísmicos, recuperação de petróleo em jazidas já conhecidas e na geoquímica orgânica levaram a um maior entendimento das áreas de geração e migração do petróleo, fator que permitiu a redução de custos de exploração e produção.<sup>1,3</sup>

Com a petroquímica o petróleo deixou de ser fonte apenas de energia e passou à produção de muitos compostos utilizados diariamente como plásticos, tintas, borrachas sintéticas, solventes, corantes, adesivos, detergentes, cosméticos, produtos farmacêuticos e dentre outros.<sup>3</sup>

Desta maneira o petróleo foi se impondo como fonte de energia, chegando aos dias atuais como material essencial por proporcionar as facilidades e comodidades da vida moderna.

### 1.1.2 Definição

A palavra petróleo vem do latim *petroleum* (*petro*= pedra; *oleum* = petróleo), ou seja, petróleo de pedra. O termo petróleo é usado para descrever uma grande quantidade de fluidos ricos em hidrocarbonetos que se acumulou em reservatórios subterrâneos. Também chamado de petróleo bruto, o produto varia dramaticamente na cor e odor, refletindo sua diversidade de origem.<sup>4,5</sup>

Sua origem tem como hipótese a formação a partir de matéria orgânica, biogênica, através da combinação de carbono e hidrogênio. Esta hipótese tem como fundamento a deposição de substâncias provenientes da superfície da terra (restos de animais e vegetais, bem como de origem marinha) ao serem depositadas no fundo de lagos e oceanos, e sob a ação de elevada pressão resultante, teriam ao longo de milhões de anos, se convertido numa substância oleosa, o petróleo.<sup>1,2</sup>

O petróleo, sendo uma mistura e por sua composição química apresentar variações dependendo da sua origem, não possui fórmula conhecida e pode ser definido de forma simplificada como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cor variando entre negro e castanho claro. Dependendo de sua composição, o petróleo pode ser classificado como leve, médio ou pesado.<sup>1,3,4</sup>

### 1.1.3 Constituintes

Em termos elementares, o petróleo é composto essencialmente por carbono (80 a 90% em peso), hidrogênio (10 a 15%), enxofre (até 5%), oxigênio (até 4%), nitrogênio (até 2%) e traços de metais (até 0,3%).<sup>1,3,5</sup>

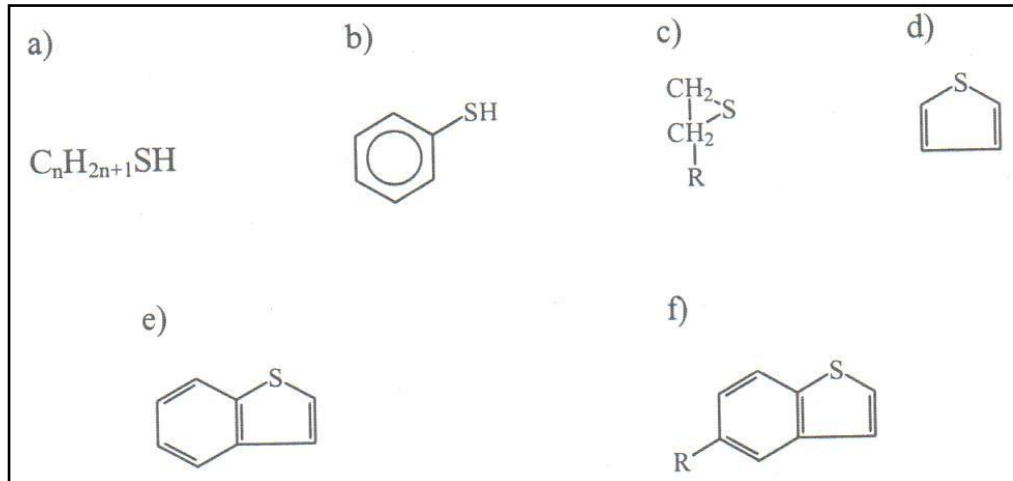
A alta porcentagem de carbono e hidrogênio no petróleo indica seus principais constituintes: hidrocarbonetos. Estes podem ser saturados, insaturados ou aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados, também chamados de parafinas são consideravelmente inertes, podem se apresentar com cadeias lineares (parafinas normais), ramificadas (isoparafinas) e cíclicas (naftênicos). Podem possuir até 40 átomos de carbonos, variando do estado gasoso (até 4 átomos de carbono), líquido (5 até 16 átomos de carbono) e sólido (acima de 17 átomos de carbono).<sup>1,3,5</sup>

Os hidrocarbonetos insaturados, também conhecidos como olefinas, são extremamente reativos e, por isso, dificilmente são preservados na natureza. Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos que apresentam o anel aromático (benzeno) e geralmente se apresentam no estado líquido. O tolueno, com apenas um núcleo benzênico, é o composto aromático mais comum no petróleo, seguido pelo xileno e o benzeno.<sup>1,3,5</sup>

Em menor quantidade se encontram os constituintes não-hidrocarbonetos. São compostos que contêm outros elementos, como enxofre, oxigênio e nitrogênio, denominados de heteroátomos. Também é comum a ocorrência de metais associados à matéria orgânica em compostos denominados de organometálicos. Estes constituintes são considerados impurezas e podem se apresentar em todas as frações de petróleo, principalmente nas mais pesadas.<sup>3,5</sup>

O enxofre, sendo o terceiro elemento mais abundante na matriz, é a fonte das maiores impurezas presentes no petróleo. Sua concentração no petróleo varia amplamente e, dependendo de sua origem, podem-se encontrar petróleo com teores de até 8,0% em massa como, por exemplo, em areias betuminosas. Dependendo do teor de enxofre, o petróleo pode ser classificado em petróleo doce (teor de enxofre menor que 0,5% m/m) e petróleo ácido (teor de enxofre superior a 2,5% m/m).<sup>3,4,13</sup>

Esse elemento pode ocorrer na forma de sulfetos, polissulfetos, mercaptanas, benzotiofenos, tiofenóis, cicloalcanotiois, alquilbenzotiofenos, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e raramente na forma de enxofre elementar. Dentre estes compostos, podem-se classificar espécies como mercaptanas, tiofenóis e ciclotois, tais como compostos organossulfurados ácidos, dissulfetos e estruturas derivadas do tiofeno.<sup>3,5,14</sup> A Figura 1 mostra algumas estruturas de compostos sulfurados.

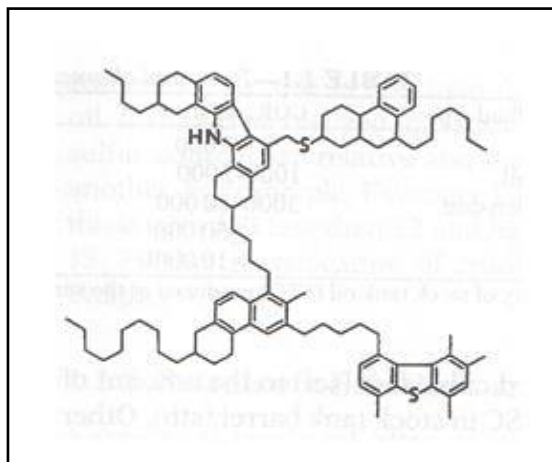


**Figura 1.** Alguns compostos de enxofre presentes no petróleo: a) mercaptanas, b) tiofenóis, c) cicloalcanostiós, d) tiofenos, e) benzotiofenos e f) alquilbenzotiofenos. Fonte: RIAZI, 2005<sup>14</sup>

Compostos nitrogenados são termicamente estáveis e se apresentam na forma orgânica como piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas e compostos com enxofre, oxigênio e metais.

Os compostos oxigenados podem ocorrer na forma de ácidos naftênicos, ácidos carboxílicos, cresóis, ésteres, aminas, cetonas e benzofuranos. Os compostos nitrogenados e oxigenados tendem a se acumular nas frações mais pesadas e são responsáveis, principalmente, pela corrosão das frações de petróleo.  
3,5

Por fim temos as resinas, asfaltenos e compostos metálicos. Os dois primeiros são moléculas grandes e que apresentam, em suas estruturas, mais de três anéis, geralmente aromáticos (Figura 2).<sup>3,14</sup>



**Figura 2.** Estrutura de asfalteno. Fonte: RIAZI, 2005<sup>14</sup>

A diferença básica entre resinas e asfaltenos reside no fato de que os asfaltenos estão dispersos no petróleo na forma coloidal enquanto as resinas são solúveis.<sup>4</sup>

Os metais são os menores constituintes do petróleo e ocorrem na forma de sais orgânicos, os quais estão emulsionados no petróleo, e como organometálicos complexos, os quais tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. Os metais geralmente encontrados no petróleo são: Fe, Ca, Sr, Mg, Zn, Cu, Pb, Co, As, Mn, Cr, Na, Ni e V.<sup>2,3,5</sup>

#### 1.1.4 Classificação

Dependendo de sua densidade, os petróleos são classificados pelo American Petroleum Institute (API) em leve, médio e pesado.

Os petróleos leves apresentam °API acima de 30 e, portanto, os parafínicos se encaixam neste perfil. Petróleo com °API entre 21 e 30 são classificados como médios (geralmente naftênicos) e abaixo de 21 °API estão os petróleos pesados, geralmente aromáticos.<sup>3-5</sup> No Brasil predomina-se os petróleos pesados e intermediários, portanto são geralmente naftênicos e aromáticos.<sup>15</sup>

O °API pode ser calculado a partir da equação abaixo:

$$^{\circ}\text{API} = \left( \frac{141,5}{\text{Densidade específica do petróleo}} \right) - 131,5$$

A tendência geral é que quanto maior o °API, maior o valor agregado do petróleo no mercado, pois geram maior quantidade de derivados leves, como gases combustíveis, GLP e gasolina. Já os petróleos pesados geram mais petróleo combustível ou asfalto.<sup>4,14</sup>

Alguns fatores podem afetar o °API dos petróleos, tais como: idade geológica elevada, maior profundidade do reservatório, atividade tectônica e salinidade (como é o caso de reservatórios marinhos) tendem a aumentar a graduação dos petróleos.

A classificação do petróleo pode ser realizada de acordo com a composição dos hidrocarbonetos encontrados, podendo ser parafínico, parafínico-naftênico,

naftênica, aromática intermediária, aromática-naftênica e aromática-asfáltica (Tabela 1).<sup>5,13, 14</sup> Esta classificação permite inferir a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas.

**Tabela 1.** Classificação quanto à composição de hidrocarbonetos.

Classes	Composição
Paranifínica	Maior que 75% de parafinas
Parafínico- naftênica	50 – 70% de parafinas e > 20% de naftênicos
Naftênica	> 70% de naftênicos
Aromática intermediária	> 50% de aromáticos
Aromática – naftênica	> 35% de naftênicos
Aromática – asfáltica	> 35% de asfaltenos e resinas

O petróleo do tipo parafínico apresenta baixa toxicidade e são facilmente biodegradados. Apresentam alta fluidez e baixa densidade, menor que  $0,85 \text{ g cm}^{-3}$ . São excelentes para a produção de querosene de aviação (QAV), diesel, gasolina de baixa octanagem, lubrificantes e parafinas.<sup>3,5</sup>

Os parafínicos-naftênicos apresentam teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15% e baixo teor de enxofre (menor que 1%). São mais viscosos e densos que a classe das parafinas.<sup>3,5</sup>

O petróleo do tipo naftênico produz gasolina de alta octanagem, petróleo lubrificante de baixo resíduo de carbono e resíduos asfálticos na refinação. Apresentam toxicidade variável e são resistentes à biodegradabilidade.<sup>3,5</sup>

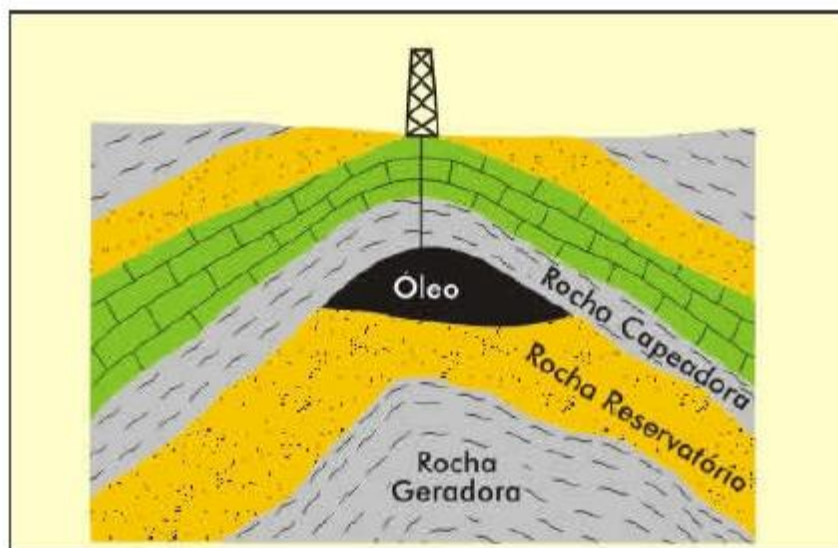
Os petróleos com aromaticidades intermediárias são geralmente mais pesados, com teor de até 30% de resinas e asfaltenos e teor acima de 1% de enxofre e densidade superior a  $0,85 \text{ g cm}^{-3}$ . A classe aromática-naftênica apresenta teor superior a 25 % de resinas e asfaltenos e teor de enxofre entre 0,4-1%. E por fim a classe aromática-asfáltica consiste de petróleo pesados e viscosos, com elevados teores de resinas, asfaltenos e enxofre.<sup>1,3,5</sup>

### 1.1.5 Formação

De acordo com a teoria biogênica o petróleo é originado a partir da decomposição não-oxidante da matéria orgânica armazenada em sedimentos. Esta matéria orgânica pode ser de origem marinha, composta de microorganismos e algas, ou de vegetais. Porém, no segundo caso, o meio oxidante, no qual vivem os vegetais, torna difícil a preservação da matéria orgânica. No entanto, a composição da matéria orgânica preservada nas rochas sedimentares não depende apenas da natureza da biomassa, já que a composição original pode ser modificada por uma série de processos durante e após a deposição da mesma.<sup>1,3</sup>

Após a incorporação da matéria orgânica nos sedimentos e ainda submetida a pequenas profundidades e baixas temperaturas (até 1000m e 50°C) inicia-se uma série de transformações denominadas de diagênese. Nesta etapa a atividade bacteriana transforma a matéria orgânica em querogênio. Na etapa posterior, a catagênese, o aumento da temperatura (165 °C) quebra as moléculas de querogênio resultando em hidrocarbonetos líquidos. O aumento de temperatura, até 210°C provoca a quebra dos hidrocarbonetos formados na etapa anterior, formando gás leve (metagênese). Na última etapa, o metamorfismo, o contínuo aumento de temperatura degrada os hidrocarbonetos e leva à formação de grafite, gás carbônico e metano.<sup>1,3,4</sup>

Após a formação do petróleo, próximo passo é sua acumulação, formando os reservatórios. Para isto, é necessário o arranjo de certas formações rochosas de característica sedimentar no subsolo. Em primeiro lugar são necessárias rochas que contenham a matéria prima para a formação de petróleo. Essas rochas são chamadas de rochas geradoras. Além disso, são necessárias rochas com espaços vazios (poros) que possibilitem o armazenamento de petróleo. As rochas com estas características são denominadas de rochas reservatórios. Para que ocorra a acumulação do petróleo é necessária uma barreira de baixa permeabilidade que interrompa seu caminho, permitindo a formação de um reservatório, e isto ocorre apenas quando há a presença de armadilhas formadas por rochas selantes que são capazes de aprisionar o petróleo.<sup>1,3</sup>



**Figura 3.** Conjunto de rochas para a acumulação de petróleo. Fonte: THOMAS, 2004<sup>3</sup>

Não havendo a presença de uma rocha selante e de uma armadilha, o petróleo não se acumularia e continuaria seu fluxo rumo a áreas de menor pressão, culminando em exsudações ou perda por degradação bacteriana e oxidação.

### 1.1.6 Extração

A extração do petróleo envolve processos complexos que geralmente exigem em exploração, perfuração e transporte até as refinarias de petróleo.

A exploração ocorre através da observação de formações rochosas, onde há probabilidade da ocorrência de rochas reservatório. Estudos geológicos feitos por meio de medições gravimétricas, magnéticas e sísmicas permitem o mapeamento das estruturas rochosas e composições do subsolo, os quais definem o local com dimensão de um possível reservatório.<sup>3,4</sup>

Após a localização do reservatório se inicia a perfuração para a produção de petróleo. A perfuração pode ser em terra (*onshore*) ou no mar (*offshore*) e consiste em um trabalho contínuo, concluído somente após atingir a profundidade definida pelos estudos geológicos.<sup>3,4,13</sup>

Durante o processo de perfuração são utilizados fluídos de perfuração a fim de levar à superfície o material perfurado (cascalho). Além disso, os fluídos são responsáveis pelo resfriamento e lubrificação da broca de perfuração, evitam

desmoronamentos e estabilizam as paredes do poço mecânica e quimicamente. Também facilitam a separação dos cascalhos na superfície e facilitam interpretações geológicas do material.<sup>3,4</sup>

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. Dentre os produtos químicos adicionados aos fluidos encontra-se uma gama de produtos, dentre eles ocorre o fósforo na forma de surfactantes, diminuindo a tensão superficial, podendo causar contaminação do petróleo.<sup>3</sup>

Após a perfuração ocorre a extração do petróleo nas formações rochosas. À medida que o poço diminui sua produção e extração podem ser mantidas por meio do fraturamento hidráulico. Este processo utiliza o bombeamento repetitivo de um fluido gerando altas pressões que criam uma rede de fraturas dentro da rocha, oferecendo canais através dos quais o petróleo pode fluir para a cabeça do poço. Os principais componentes do fluido de fraturamento são compostos de alquil-fosfatos. Após a extração do petróleo com ajuda do fluido fraturante, este se mistura com o petróleo. Idealmente, estes compostos devem ser removidos antes do petróleo entrar nas refinarias. Inevitavelmente, estes compostos de fosfato irão se misturar ao petróleo.<sup>6</sup>

O petróleo retirado de um determinado reservatório possui diversas impurezas, denominadas oleofílicas e oleofóbicas. As impurezas oleofílicas estão dissolvidas ou são parte integrante do petróleo e estão divididas em compostos sulfurados, compostos nitrogenados, compostos oxigenados, resinas, asfaltenos e compostos organometálicos. Nas impurezas oleofóbicas estão incluídas água, argilas, areias, sedimentos e alguns sais, tais como: cloretos, brometos, iodetos, sulfetos entre outros.<sup>2,3</sup>

A remoção de impurezas no petróleo se inicia nos campos de produção onde gases e a água livre são removidos por separadores gravitacionais. Após isso, o petróleo é desidratado por um tratador e o produto deste tratamento transportado para as refinarias.<sup>15</sup>

### 1.1.7 Refino

Em seu estado bruto o petróleo possui poucas aplicações, se restringindo apenas ao uso como óleo combustível. Para aproveitar o seu potencial máximo, são necessários diversos processos de processamento e refino.

O refino do petróleo consiste numa série de etapas de beneficiamento a fim de obter substâncias derivadas, com maior aplicabilidade e, conseqüentemente, maior valor agregado. Esse beneficiamento engloba processos físicos e químicos de separação, originando grupos de compostos de massas molares próximas, denominadas de frações de destilação. Essas frações podem ser processadas para obtenção dos derivados finais do petróleo.<sup>15,16</sup>

As características dos diferentes tipos de petróleos em cada reservatório requerem um estudo crítico para planejamento dos métodos de processamento e variáveis de refino. Essas variáveis vão determinar quais serão os produtos que podem ser extraídos de um dado petróleo.<sup>2,3,4</sup>

A destilação primária é a primeira etapa do processo de refino e nela são extraídas as principais frações do petróleo que dão origem à gasolina, diesel, parte do GLP (gás liquefeito de petróleo), nafta, solvente e querosene de iluminação e aviação. O resíduo remanescente da destilação primária segue para a destilação a vácuo onde são extraídos produtos pesados destinados à produção de lubrificantes e mais uma parcela de diesel e gasóleo. Este último pode ser levado a processos posteriores como craqueamento catalítico, onde há a produção de gasolina, petróleo diesel e GLP.<sup>4,5</sup>

## 1.2 Problemática dos compostos de fósforo e enxofre em petróleo

A presença de fósforo e enxofre no petróleo gera efeitos indesejáveis e danosos em todos os níveis de produção e aplicação do petróleo. Durante o processamento e refino do petróleo, contribuindo para o aumento da complexidade no processo de refino. Podem trazer acúmulo de sólidos nas tubulações, ocasionar corrosão devido à formação de  $H_2S$ , além da possibilidade de envenenamento dos catalisadores automotivos, corrosão das peças internas dos motores à combustão, formação de gomas, resultando em queda de octanagem da gasolina.<sup>6,7</sup>

Outro agravante ocorre devido ao aumento na polaridade do petróleo, aumentando a estabilidade das emulsões. Além disso, o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), um dos principais produtos da combustão de compostos sulfurados, é tóxico ao meio ambiente e nocivo ao ser humano em concentrações superiores 100 mg L<sup>-1</sup>, provocando irritações e dilatações das mucosas e espasmos dos músculos dos brônquios.<sup>17</sup>

Grande parte dos compostos fosforados presentes no petróleo têm sua origem atribuída aos inibidores de precipitação. A quantificação do fósforo pode ser utilizada como metodologia indireta para a avaliação do nível dos inibidores, indicando a necessidade, ou não, de nova injeção (*re-squeezing*). Outra fonte de fósforo são os fluidos de perfuração e fluidos fraturantes. Tais componentes têm papel fundamental na prospecção do petróleo, mas o fósforo residual e principalmente compostos de alquil-fosfato que podem conter cadeias de até 20 carbonos, contaminam o petróleo, causando depósitos na torre de destilação além de promover o envenenamento de catalisadores através da formação de compostos voláteis.<sup>6,18</sup>

Diante do descrito, pode-se afirmar que a determinação destes elementos deve ser realizada em análises de rotina devido ao seu papel importante no aumento de custo na produção, na qualidade e, conseqüentemente, no valor agregado do petróleo e seus derivados.<sup>7, 19</sup>

Assim é necessário o conhecimento das concentrações de P e S no petróleo para que possam ser tomadas ações preventivas e/ou corretivas na extração do mesmo, tornando necessário o uso de técnicas analíticas sensíveis, rápidas e eficazes para determiná-los.

### **1.2.1 Técnicas empregadas para a determinação de enxofre**

Para determinação de enxofre em petróleo e diesel encontram-se várias técnicas empregadas, dentre as técnicas temos a espectrometria de fluorescência de raios-x com energia dispersiva (EDXRF) cromatografia gasosa acoplada com detector de emissão atômica (CG – AED) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) utilizada para amostras sólidas e líquidas.<sup>19- 22</sup>

Nas últimas duas décadas, a determinação do enxofre em amostras de petróleo através da norma ASTM D 4294,<sup>21</sup> que se baseia na espectrometria de

fluorescência por raios-X de energia dispersiva, tornou-se muito difundida em comparação com outras técnicas de análise.<sup>23</sup>

Técnicas como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) são técnicas rápidas e multielementares. Para a determinação de enxofre por essas técnicas os tratamentos da amostra podem variar bastante, podendo ser utilizados pré-tratamentos simples, como diluição com solventes orgânicos e a formação de emulsões, até a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas.<sup>7, 9, 24</sup>

Além das técnicas citadas acima, a determinação de enxofre também pode ser realizada por uma titulação ácido-base do ácido sulfúrico extraído a partir de óxidos de enxofre gerados de uma amostra queimada num tubo de combustão e absorvida em uma solução de peróxido de hidrogênio, porém este método requer procedimentos complexos e uma grande quantidade de amostra.<sup>22</sup>

### **1.2.2 Técnicas empregadas para a determinação de fósforo**

Na literatura, quase não se encontram trabalhos sobre a determinação de fósforo em petróleo e em seus derivados.<sup>6</sup> Contudo, em outras matrizes, como óleos comestíveis, sementes de vegetais para produção de biodiesel e carnes é possível encontrar, vários trabalhos que utilizam o ICP OES como técnica para determinação deste elemento.<sup>25 - 29</sup>

Como exemplos, podemos citar o trabalho de GÁSQUEZ *et al.*<sup>30</sup> que determinou a quantidade de fósforo em rochas graníticas por ICP OES, enquanto OROZCO e colaboradores<sup>27</sup> quantificaram o fósforo em amostras de biodiesel B-100 também por ICP OES. Em outro trabalho, BENZO *et al.*<sup>25</sup> utilizaram o ICP OES para a quantificação de fósforo em óleos comestíveis.

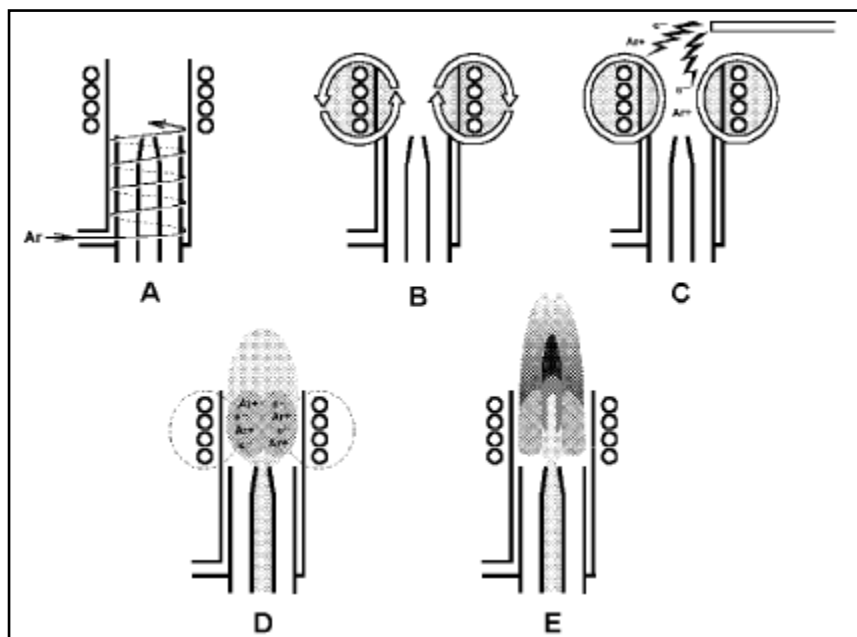
### **1.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)**

A técnica ICP OES se baseia na emissão de radiações quando átomos neutros ou íons gasosos são excitados termicamente. Através das radiações emitidas em cada comprimento de onda pode-se identificar o elemento emissor e a partir da medida da intensidade desta radiação determina-se a concentração do elemento em questão presente na amostra.<sup>31</sup>

Para que ocorra a excitação de átomos e íons faz-se necessário uma fonte que permita a transferência de energia. Isto ocorre por meio do plasma, geralmente de argônio, que pode ser definido como um gás parcialmente ionizado onde coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento.<sup>32</sup>

Na formação do plasma o gás argônio é direcionado através de uma tocha que consiste em três tubos concêntricos feitos de quartzo. Uma bobina de indução envolve a extremidade superior da tocha e é conectada a um gerador de radiofrequência (RF). Quando a energia RF (tipicamente 700-1500 watts) é aplicada à bobina, provoca campo magnético oscilante na extremidade da tocha onde passa o gás argônio e então uma descarga elétrica é aplicada ao gás formando elétrons livres. Estes elétrons são acelerados pelo campo magnético e através de colisões com átomos de argônio e levam a uma reação em cadeia, formando mais elétrons livres e íons de argônio. Este processo continua até que o plasma de alta temperatura é formado.<sup>32-34</sup>

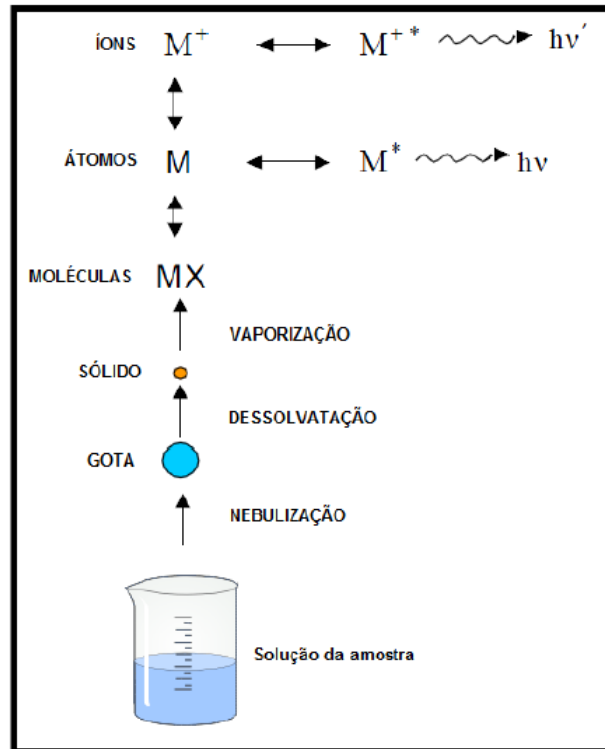
A Figura 4 apresenta a sequência de formação do plasma.



**Figura 4.** Sequência de ignição do plasma: A – fluxo do gás argônio na tocha, B- formação de campo magnético na bobina de indução, C- Descarga elétrica produz elétrons livres, D – elétrons livres são acelerados pelo campo magnético e E- introdução de amostra pelo tubo central. Fonte: BOSS-FREDEEM, 1997<sup>33</sup>

Uma característica do plasma de argônio decorre da sua energia média de ionização (15,76 eV), ser suficiente para os processos de excitação de átomos e íons de 70 elementos incluindo P e S.

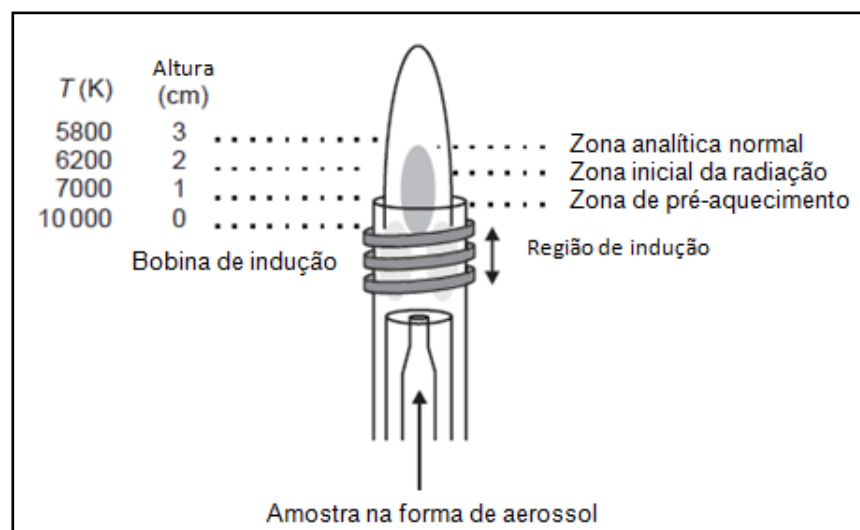
A primeira função da alta temperatura do plasma é dessolvatar a amostra na forma líquida, deixando-a na forma microscópica e sólida. Os próximos passos consistem em decompor as partículas sólidas através da vaporização (MX) e então formar átomos pela dissociação das moléculas gasosas. Uma vez que a amostra de aerossol foi dessolvatada, vaporizada e atomizada as funções restantes do plasma são a excitação e ionização.<sup>32, 35, 36</sup> A Figura 5 representa os processos que ocorrem quando o aerossol é introduzido no plasma.



**Figura 5.** Processos que ocorrem no plasma quando o aerossol é introduzido. Fonte: VANINI, 2014<sup>37</sup>

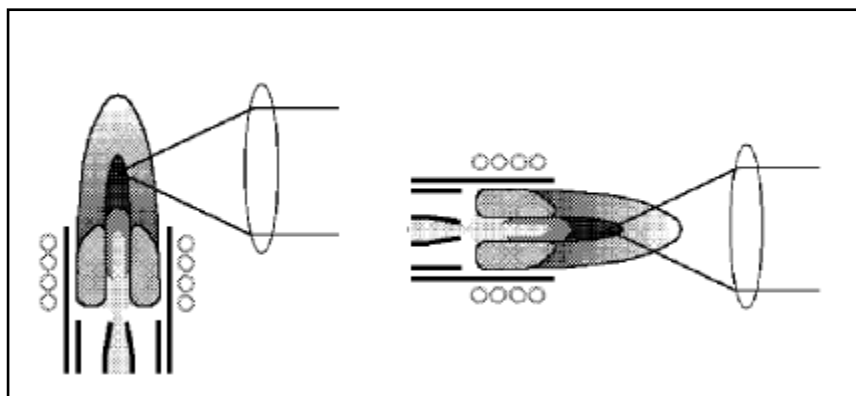
A dessolvatação, vaporização e a atomização, ocorrem predominantemente na zona de pré-aquecimento da tocha. Os processos de excitação e ionização ocorrem, em sua maioria, na zona de radiação inicial. Na zona analítica normal predominam os processos de emissão. A Figura 6 mostra as zonas citada acima, assim como a temperatura em função da altura em relação à bobina de indução.<sup>33,</sup>

34



**Figura 6.** Representação das zonas do plasma e a temperatura em função da altura em relação a bobina de indução. Fonte: HOU - JONES:2000<sup>34</sup>

A emissão de radiação que ocorre preferencialmente na zona analítica normal pode ser medida em configurações diferentes: axial e radial (Figura 7). Na axial o plasma é observado ao longo do canal central e na radial apenas parte da radiação é focalizada, a qual forma um ângulo perpendicular com o canal central. A configuração radial, por ser mais robusta, é mais indicada para determinação de elementos em concentrações elevadas além de apresentar maior tolerância para amostras complexas. A configuração axial é mais sensível, apresenta melhores limites de detecção, porém por apresentar uma maior razão sinal/ruído é menos indicada para amostras complexas.<sup>32,34</sup>



**Figura 7.** Configuração radial à esquerda e axial a direita. Fonte: BOSS - FREDEEN, 1997<sup>33</sup>

Amostras tanto na forma líquida, sólida ou gasosa são inseridas no plasma através de um sistema de introdução de amostra. Nesta etapa deve-se tomar o cuidado de transferir até o plasma uma porção reprodutível e representativa da amostra para que a exatidão, precisão e os limites de detecção (LOD) não sejam comprometidos.<sup>33,34</sup>

Para as amostras líquidas, a forma mais comum para introdução ocorre através da formação de aerossol gás/líquido formado a partir de um nebulizador conectado a uma câmara de nebulização. As câmaras de nebulização possuem a função de selecionar uma porção homogênea de gotas e levá-las até o plasma. Portanto, a qualidade do aerossol formado depende do nebulizador.<sup>33,34</sup>

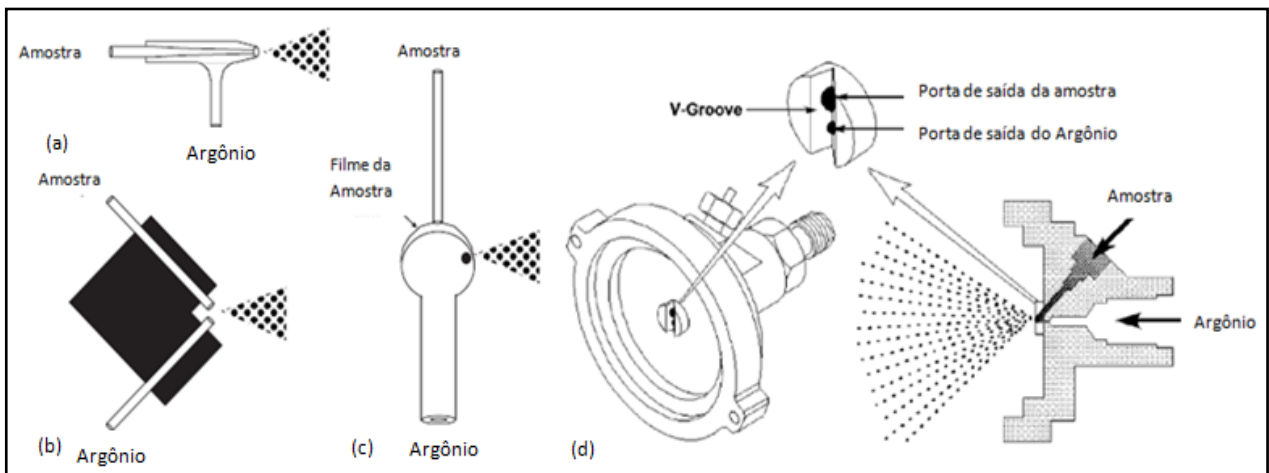
Por serem responsáveis pelo aerossol introduzido no plasma, existe uma ampla variedade de nebulizadores, dependendo da natureza da amostra que pode conter sais, ácidos ou solventes orgânicos. Como cada tipo de solução pode possuir propriedades diferentes, como viscosidade, densidade e tensão superficial, são

necessários diferentes tipos de nebulizadores buscando sempre uma alta eficiência no transporte até o plasma.<sup>33,34</sup>

Os nebulizadores mais utilizados são os pneumáticos e ultrassônicos. Os pneumáticos são construídos com dois tubos finos (1 mm de diâmetro), por onde entra o gás inerte e a amostra líquida. A amostra é aspirada pelo efeito Venturi, com auxílio de uma bomba peristáltica, quando a amostra chega ao nebulizador é dividida em pequenas gotículas e logo em seguida levada até a câmara de nebulização onde são selecionadas somente gotículas com até 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro para chegar ao plasma.<sup>32, 37</sup>

Já o nebulizador ultrassônico produz aerossol da amostra líquida em uma membrana que vibra com frequência ultrassônica promovida pela ação de uma fonte de RF transmitida por água. A solução da amostra escorre pela membrana e, devido ao efeito de cavitação, formam-se finas partículas de líquido constituintes do aerossol, que são transportadas por um gás que é introduzido tangencialmente.<sup>32</sup>

Dentre os nebulizadores pneumáticos os que mais se destacam são os concêntricos, fluxo cruzado, Babington e o V-Groove (Figura 8).



**Figura 8.** Exemplos de nebulizadores pneumáticos: (a) concêntrico, (b) fluxo cruzado e (c) Babington e (d) V-Groove. BOSS - FREDEEN, 1997.<sup>33</sup>

O nebulizador de fluxo cruzado, mostrado na Figura 8, possui um fluxo de alta velocidade de gás dirigido em direção perpendicular à ponta de um tubo capilar com amostra. Essa é sua principal diferença com relação aos nebulizadores concêntricos, os quais o fluxo do gás de alta velocidade é paralelo ao capilar.<sup>33, 36</sup>

O terceiro nebulizador apresentado na Figura 8 foi originalmente desenvolvido para aplicações envolvendo óleos combustíveis. O nebulizador Babington funciona permitindo que o líquido flua sobre uma superfície lisa com um pequeno orifício no meio. A alta velocidade de gás argônio neste orifício converte o filme líquido em pequenas gotas. Este nebulizador é o menos susceptível a entupimento e pode nebulizar líquidos viscosos e suspensões.<sup>32, 35</sup> O nebulizador V-groove, uma variação do nebulizador Babington, a amostra flui abaixo de uma ranhura que tem um pequeno orifício no centro para o gás de nebulização, como mostrado na Figura 8.

Outro nebulizador, do tipo babington, utilizado é o GemCone<sup>®</sup> de baixo fluxo que tende a minimizar as chances de bloqueio no capilar de introdução de amostra, possui eficiência de transporta de 1,2%. Sendo que a eficiência de transporte consta na razão da massa de analito que chaga ao plasma e a massa de analito aspirada pelo nebulizador. Este nebulizador suporta amostras com até 10% de sólidos dissolvidos.<sup>38</sup>

Aguns nebulizadores concêntricos utilizados são Mira Mist<sup>®</sup>, SeaSpray<sup>®</sup> e Meinhard<sup>®</sup>. O Mira Mist<sup>®</sup> suporta amostras com até 20% de sólidos dissolvidos e por apresentar capilar de PTFE (Politetrafluoretileno) e corpo em peek<sup>®</sup> pode ser utilizado em amostras com ácido fluorídrico. Sua eficiência de transporte chega à 3%. Já o nebulizador SeaSpray<sup>®</sup> e Meinhard<sup>®</sup> apresentam corpo de vidro, portanto não podem ser utilizado em amostras com ácido fluorídrico, mas suportam teores de sais dissolvidos até 20%.<sup>38</sup>

Após a nebulização da amostra, o último passo para chegar ao plasma é a seleção realizada pelas câmaras de nebulização. Essas câmaras possuem a função de separar o aerossol, manter a homogeneidade no tamanho de gotículas, eficiência de transporte, facilidades para limpeza e assim diminuindo efeitos de memória. Dentre as câmaras de nebulização mais utilizadas destacam-se as *Scott* e ciclônicas. Na câmara *Scott*, também conhecida como duplo passo, existe dois tubos concêntricos por onde o aerossol é transportado e selecionado. Neste caso as gotas maiores se condensação ao chocar com as paredes da câmara. O aerossol que não é condensado sobe para a tocha. Na segunda câmara, a ciclônica, o aerossol apresenta movimento em espiral e a separação das gotas maiores ocorre pela ação da força centrífuga.<sup>32-34</sup>

Ao escolher o sistema de introdução de amostras de acordo com a matriz em estudo, torna-se possível diminuir interferências não espectrais do ICP OES, como a eficiência na nebulização. Porém, devido às diferenças de viscosidade, densidade e tensão superficial da amostra em relação as soluções das curvas de calibração utilizadas, podem ocorrer alterações no transporte da amostra e, conseqüentemente, na eficiência da nebulização, resultando nas interferências de transporte. Desta maneira, mudanças no sistema de introdução de amostra não conseguem eliminar as interferências. Isto pode ser realizado através da equiparação da matriz, padronização interna ou padrões usados na curva de calibração, semelhantes aos da amostra.<sup>32, 36</sup>

Outra interferência que ocorre em ICP OES são as interferências espectrais, que decorrem do elemento em questão apresentar linhas espectrais próximas, ou, coincidentes com as das espécies presentes na amostra. Isto pode ser corrigido pelo uso de linhas alternativas. Outra fonte deste tipo de interferência ocorre devido à radiação de fundo causada pela presença de linhas iônicas e atômicas muito intensas e emissão de bandas moleculares devido à presença de espécies moleculares no plasma. Estas podem ser corrigidas através da subtração do fundo adjacente a linha espectral.<sup>32, 36</sup>

O ICP OES tem papel de destaque por ser uma técnica multielementar, rápida, de boa sensibilidade e exatidão. Seu uso requer, normalmente, que a amostra esteja na forma líquida, necessitando muitas vezes de algum tratamento prévio das amostras. Este tratamento, no caso do petróleo, pode ser desde uma simples diluição com um solvente apropriado até procedimentos mais complexos envolvendo a digestão com misturas ácidas e radiação micro-ondas.

#### **1.4 Preparo de amostras de petróleo**

A despeito dos grandes avanços na sensibilidade do ICP OES, ainda existem dificuldades devido à complexidade das matrizes de amostras. Portanto, procedimentos de preparo e introdução de amostras têm sido desenvolvidos e são abordados na literatura. Por exemplo, a análise de petróleo é descrita na literatura através da diluição da amostra com solventes orgânicos ou através de microemulsões.<sup>9, 20</sup>

SANTOS *et al.* (2007)<sup>40</sup> determinaram fósforo e outros metais por ICP OES em biodiesel por diluição direta utilizando como solvente o etanol. A emulsão com Triton X-100 como agente emulsificante juntamente com a técnica ICP OES foram empregadas por SOUZA *et al.* (2006)<sup>41</sup> na determinação de elementos refratários em petróleos lubrificantes e em biodiesel, na determinação de fósforo e metais. SANTELLI *et al.*<sup>20</sup> utilizou na determinação de enxofre em gasolina, diesel e querosene.

A solubilização de petróleo em solvente orgânico é um dos procedimentos de preparo de amostra mais usados nas determinações de elementos traço por ICP, devido sua rapidez e praticidade.<sup>42, 41</sup> Contudo, os petróleos de alta viscosidade e as frações pesadas são difíceis de serem assim trabalhados devido a problemas no nebulizador durante a formação do aerossol, da deposição de carbono e das diferenças na eficiência de transporte entre padrões e amostras.<sup>41</sup> Além desses problemas, deve-se considerar a questão da estabilidade dos elementos traço em meios orgânicos.<sup>42, 43</sup>

Além da escolha do procedimento de preparo de amostra adequado existem a de introdução da amostra, deve-se escolher o melhor método de calibração. Curvas de calibração múltiplas são frequentemente empregadas nas técnicas multielementares, como ICP OES e ICP-MS.<sup>44</sup> A padronização interna é utilizada não somente para correção da flutuação instrumental, como também para compensar as diferenças de certas propriedades entre o branco, os padrões de calibração e as amostras. Para algumas matrizes mais complexas, quando analisadas por essas técnicas, a calibração por adição de analito pode ser o único método que gera resultados exatos e precisos.<sup>40</sup>

Interferências espectrais durante as análises de amostras orgânicas pelas técnicas de ICP podem ocorrer, requerendo a utilização de comprimentos de onda alternativos.<sup>47</sup> As interferências espectrais de argônio e carbono são menos críticas em ICP OES por serem minimizadas ou evitadas pela seleção de linhas apropriadas ou da altura de observação.<sup>33, 36</sup>

Nos procedimentos de preparo de amostras viscosas e complexas como os combustíveis, a digestão ácida habitualmente pode ser utilizada para reduzir o teor de carbono presente na matriz, possibilitando assim sua análise por várias técnicas analíticas, além de permitir a calibração com padrões aquosos. No entanto, digestões em sistemas abertos podem não eliminar a matéria orgânica, provocando

empecilhos na determinação de elementos que se apresentam na forma orgânica ou organometálicas.<sup>48</sup> Além disso, a digestão ácida em sistema aberto traz algumas desvantagens como o elevado consumo de tempo, possíveis perdas de analito, contaminação da amostra e o uso de reagentes corrosivos e perigosos.<sup>49, 50</sup>

Para eliminar a matriz orgânica, procedimentos de digestão ácida em sistemas fechados utilizando micro-ondas podem ser empregados, diminuindo o tempo para a decomposição da amostra e a quantidade de reagentes.<sup>51</sup>

Técnicas como a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) ou espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS) foram utilizadas para determinação de metais em combustíveis a partir de mistura de ácido nítrico e sulfúrico e elementos terras raras foram determinados por ICP-MS utilizando a digestão ácida.<sup>52,53</sup>

A decomposição das amostras de petróleo em sistema aberto é um procedimento de preparo de amostra recomendado pela norma ASTM D5708. Contudo, este procedimento necessita de muito tempo, como o que ocorre durante a calcinação em cadinhos abertos ou exigem equipamentos de elevado custo, como em alguns procedimentos de digestão assistida por micro-ondas.<sup>7, 8, 53</sup>

Procedimentos mais simples de preparo da amostra de petróleo podem ser obtidos por diluição com solventes orgânicos, podendo ocorrer introdução direta da amostra. Este procedimento é rápido e simples.<sup>37,40</sup> Os solventes mais utilizados para amostras de combustíveis são xileno, tolueno, querosene, metil-isobutil cetona (MIBK), dimetilbenzeno, 1,2-dimetilbenzeno, 4-metil-2-pentanona, pentano, hexano, heptano entre outros.<sup>54</sup> Entretanto, estes procedimentos não minimizam a elevada carga orgânica, que é um dos principais problemas para a técnica de ICP, pois provoca a sobrecarga do plasma com seus vapores, tornando o plasma instável, e conseqüentemente, afetando o desempenho da técnica.<sup>44,54,55</sup> Além disso, a diluição com solventes orgânicos apresenta baixa estabilidade do analito.<sup>56</sup>

A formação de emulsão tem sido sugerida para a introdução de amostras orgânicas nos equipamentos de plasma por diminuir a carga orgânica e permitir a determinação dos metais na fase orgânica utilizando padrões aquosos inorgânicos. Uma emulsão pode ser caracterizada como um sistema heterogêneo contendo duas fases líquidas imiscíveis, onde uma delas está dispersa na outra sob a forma de gotas. Estes sistemas são dispersões grosseiras, possuem aspecto turvo-leitoso e necessitam de agitação mecânica para que se atinja o estado final. Além disso, são

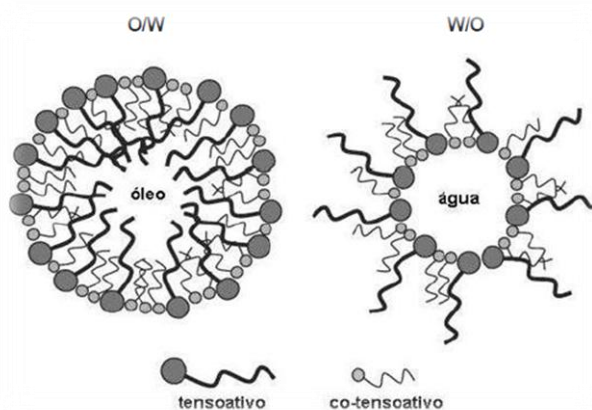
termodinamicamente instáveis, pois seus constituintes possuem baixa miscibilidade e tendem, após algum tempo, à separação de fases. A sua estabilidade pode ser melhorada através da adição de surfactantes, que agem reduzindo a tensão superficial entre os constituintes.<sup>57, 58</sup>

Outro procedimento de preparo de amostras de encontrado na literatura, é a formação de microemulsão, aplicada por SOUZA *et al.* (2006)<sup>12</sup> na determinação de metais onde o propanol foi o agente emulsificante.

## 1.5 Microemulsão

Microemulsões podem ser definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, opticamente transparentes, de baixa viscosidade, onde a fase dispersa apresenta gotículas em escala nanométrica. Podem ser constituídas de água e um solvente hidrofóbico, geralmente um petróleo e um surfactante. Podem ser empregados também co-surfactantes como alcoóis de cadeia média.<sup>59</sup>

Podem-se encontrar três diferentes tipos de microemulsão dependendo da polaridade da fase dispersa. A primeira, denominada petróleo em água (O/W), apresenta uma fase aquosa contínua com gotículas de petróleo dispersas, as quais estão recobertas pelo surfactante. O diâmetro dessas gotículas pode estar entre 10 a 100 nm. A segunda, água em petróleo (W/O), as gotículas de água estão recobertas com surfactante e se apresentam dispersas em uma fase oleosa contínua, com diâmetros de 1 até 100 nm. Na terceira microemulsão, a bicontínua, tanto a água quanto o petróleo podem ser a fase contínua.<sup>57,59</sup> A Figura 9 apresenta as estruturas da microemulsões do tipo O/W e W/O.



**Figura 9.** Estrutura das emulsões O/W e W/O. Fonte: LYRA, 2010<sup>54</sup>

A microemulsão apresenta diversas utilidades, sendo usada pela indústria farmacêutica, na extração de petróleo, pesquisa de poluentes ambientais, extração de metais nobres de minério, além de ser empregada como preparo de amostra de petróleo para determinações de diferentes elementos.<sup>11, 12, 45, 59</sup>

Em comparação com outras metodologias de preparo de amostra, como as técnicas clássicas de digestão ácida ou a diluição com solventes, as microemulsões apresentam vantagens em termos de simplicidade de preparação da amostra, tempo total de análise, estabilidade da amostra e ausência de produtos químicos nocivos, mostrando-se uma alternativa atraente como método de preparo de amostra.

## 1.6 Planejamento e otimização de experimentos

Através de planejamentos e otimizações multivariadas de experimentos podem-se obter as melhores condições para a realização do processo com o mínimo de experimentos realizados. Além de diminuir tempo e custo, o planejamento permite encontrar as variáveis e suas interações que influenciam na resposta do processo.<sup>60</sup>

Uma etapa importante em planejamento de experimentos é a realização de uma triagem. Nela devem-se selecionar as variáveis que provavelmente interferem no sistema e assim avaliar quais variáveis experimentais e como suas interações influenciam de maneira significativa na resposta desejada. Após definir as variáveis recorre-se aos planejamentos fatoriais, que podem ser completos ou fracionários, para auxiliar no estudo do comportamento do sistema.<sup>60</sup>

Para executar um planejamento fatorial completo, começamos especificando os níveis em que cada variável deve ser estudada, isto é, os valores das variáveis usadas para fazer os experimentos.<sup>59</sup> devemos realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis das variáveis. Os níveis, geralmente são os valores máximos e mínimos que se deseja estudar. O planejamento fatorial mais utilizado quando há o estudo em dois níveis, valores máximos (+) e mínimos (-), utiliza-se o planejamento fatorial completo  $2^k$ . Neste caso o número de experimentos que devem ser realizados depende do número de variáveis, com 4 ( $K=4$ ) variáveis

deve-se realizar 16 experimentos ( $2^4$ ). Assim, através de uma matriz contraste as condições de cada variável para os 16 experimentos podem ser estabelecidas.<sup>60-63</sup>

Os experimentos devem ser realizados de maneira aleatória a fim de evitar resultados tendenciosos.<sup>61</sup>

Caso haja mais que 4 variáveis a serem estudadas em um sistema o planejamento fatorial completo  $2^k$  se torna inviável devido ao número crescente de experimentos de acordo com o aumento do número de variáveis. Desta forma, este planejamento pode ser utilizado até 4 variáveis, acima deste valor os planejamentos fracionários se tornam mais atraentes. Pois com números menores de experimentos podem-se obter informações dos efeitos mais importantes e retirar as mesmas conclusões caso fosse realizado um fatorial completo.<sup>60</sup>

Através do teste t de Student é possível obter as variáveis significativas para um determinado sistema, por meio das respostas obtidas para cada experimento com auxílio da matriz contraste.<sup>60, 61</sup>

Após serem determinadas as variáveis significativas é possível calcular quais as melhores condições que favorecem melhores respostas ao sistema. Para isso realiza-se uma otimização que pode ser através do planejamento composto central (CCD - *Central composite design*) ou por matriz Doehlert.<sup>60, 61</sup>

No planejamento composto central o número de experimentos a ser realizado pode ser fornecido  $2^k + 2k + 1$ . Desta maneira se na triagem apenas duas variáveis foram significativas devem ser realizados 11 experimentos, nos quais três podem ser pontos centrais. A matriz para este planejamento com duas variáveis pode se observada na tabela 4.<sup>60, 61</sup>

O valor de  $\alpha$  nos pontos axiais variam de acordo com o número de variáveis. Para duas variáveis,  $\alpha = 1,414$ . Os níveis utilizados na matriz em cada experimento devem ser codificados com auxílio da equação abaixo:<sup>60, 61</sup>

$$X_i = \frac{Z_i - Z_m}{\frac{\Delta Z}{z}}$$

Onde  $X_i$  é um valor atribuído a matriz que varia de acordo com o método,  $Z_i$  é o nível aplicado,  $Z_m$  é a média do valor do maior e do menor nível e  $\Delta z$  é a variação entre o maior e menor nível atribuído.

A matriz Doehlert pode ser utilizada com a mesma função do CCD com a diferença de realizar um menor número de experimentos e pela possibilidade em ampliar o número de níveis para cada variável, permitindo avaliar a fundo as variáveis mais importantes. Ao se utilizar 4 variáveis o número de níveis a ser utilizado 5, 7, 7 e 3, havendo um número maior de pontos no espaço estudado. O total de experimentos para este planejamento segue:  $K^2 + K + PC$ , sendo  $K$  o número de variáveis e  $PC$  o número de experimentos no ponto central.<sup>60, 64, 65</sup> Tanto no CCD como na matriz Doehlert obtém um modelo quadrático com as variáveis estudadas.

A partir do modelo obtido pela otimização, seja CCD ou Doehlert, pode-se representá-lo graficamente por meio da metodologia da superfície de resposta (RSM - *Response surface methodology*). Caso o modelo seja quadrático a superfície gerada pode fornecer a melhor região para se trabalhar com as variáveis estudadas, através da curvatura do gráfico representada por pontos de máximos.<sup>60,61</sup>

Pode-se verificar a validação do modelo obtido na otimização através do estudo da ANOVA (*Analysis of variance*) onde o modelo deve apresentar uma boa regressão e adequado ajuste.<sup>60, 66, 67</sup>

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Geral

Estabelecer procedimento analítico rápido, preciso, simples para determinar enxofre e fósforo por ICP OES em petróleo, por meio de comparação entre três diferentes procedimentos de preparo de amostras: extração por solventes orgânicos à quente (ASTM D 6470-99), digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e formação de microemulsão.

### 2.2 Específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, o mesmo foi dividido em várias etapas:

- Estudo de linhas espectrais para enxofre e fósforo em amostras reais de extratos, digeridos e microemulsão.
- Propor procedimentos analíticos para determinação de enxofre e fósforo por ICP OES utilizando extração com solventes orgânicos à quente (ASTM D 6470-99), digestão ácida assistida por micro-ondas e microemulsão.
- Otimização multivariada dos parâmetros instrumentais para posterior determinação de enxofre e fósforo por ICP OES em extrato de petróleo, obtido após extração por solventes orgânicos à quente (ASTM D 6470-99), no digerido de petróleo obtido por digestão ácida assistida por micro-ondas e na microemulsão.
- Determinação de enxofre por Espectrometria de fluorescência de raios-X para posterior comparação com o procedimento analítico proposto para determinação de enxofre e fósforo no extrato, digerido de petróleo e na microemulsão.
- Estabelecer figuras analíticas de mérito, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), sensibilidade, robustez, linearidade e exatidão (percentual de recuperação ou procedimento comparativo) para a determinação de S e P por ICP OES para os três procedimentos de preparo de amostra propostos neste trabalho.

## 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Instrumentação

#### 3.1.1 Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

As determinações dos elementos P e S foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado - ICP OES modelo Optima 7000 DV (PerkinElmer, EUA (Figura 10)). Foram utilizados para a formação do plasma gás de argônio, nitrogênio de alta pureza para a purga da óptica, nitrogênio industrial para e shear gás.



**Figura 10.**Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, modelo Optima 7000 DV (PerkinElmer, EUA).

As linhas espectrais usadas foram P I (213,617 nm) na configuração axial e S I (181,975 nm) na configuração radial da tocha. As intensidades foram obtidas pela integração das áreas dos picos para os respectivos comprimentos de onda.

Três diferentes sistemas de introdução de amostras foram utilizados devido às diferenças entre as amostras obtidas por cada preparo de amostra (extrato, digerido e microemulsão), permitindo que o transporte, nebulização e a introdução das amostras até o plasma fossem eficientes.

A Tabela 3 apresenta as condições operacionais otimizadas para cada pré-tratamento utilizado. Estas condições foram obtidas após otimizações multivariadas.

**Tabela3.** Condições operacionais do ICP OES na visão axial (P) e radial (S).

<b>Condições operacionais</b>	<b>Extrato</b>	<b>Digerido</b>	<b>Microemulsão</b>
Câmara de nebulização	Ciclônica Twister	Ciclônica	Ciclônica Twister
Nebulizador	Mira Mist	SeaSpray	GenConeLowFlow
Diâmetro do Injetor	1,2 mm	1,2 mm	0,9 mm
Tocha	One slot	One Slot	Double slot
Gerador de RF (MHz)	40	40	40
Potência de RF (W)	1405	1450	1400
Vazão do gás de plasma ( $Lmin^{-1}$ )	15	15	15
Vazão gás de nebulização ( $Lmin^{-1}$ )	0,54	0,55	0,60
Vazão gás auxiliar ( $Lmin^{-1}$ )	0,50	0,60	0,50
Taxa de aspiração da amostra ( $mLmin^{-1}$ )	1,00	1,10	1,00
Posição da tocha	+1	+1	+1

Foram utilizados injetores com diâmetros diferentes devido às diferenças entre os três preparos de amostra. Para a microemulsão que apresenta carga orgânica foi utilizada um injetor com diâmetro de 0,9 mm a fim de evitar a extinção do plasma por inserir uma menor quantidade de aerossol no plasma. Já para as amostras de extrato e digerido o diâmetro do injetor pode ser maior por haver uma menor quantidade de carga orgânica.

### 3.1.2 Forno micro-ondas

Para a decomposição das amostras de petróleo foi utilizado um forno de radiação micro-ondas modelo Multiwave 3000 (Anton Paar, Áustria) rotor com capacidade para 16 tubos de PTFE com jaquetas de pressão de peek<sup>®</sup>, para este sistema a temperatura máxima que pode ser alcançada é de 200 °C. Já o mesmo rotor equipado com capacidade para 4 tubos de PTFE e jaqueta de pressão de cerâmica podem suportar até 240 °C.

A Figura 11 apresenta o forno micro-ondas usado neste trabalho para a digestão das amostras de petróleo.

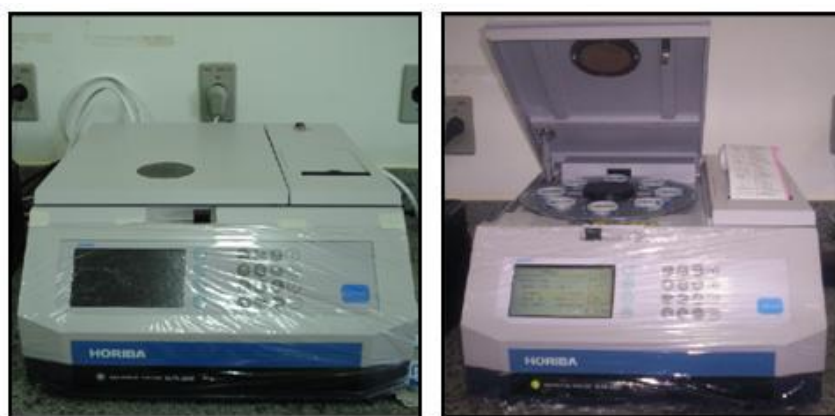


**Figura 11.** Forno micro-ondas Multiwave 3000 (Anton Paar, Austria).

Para maior segurança a temperatura e a pressão dos tubos, durante o programa de digestão, foram monitoradas por um sensor presente no equipamento e em um tubo onde uma amostra real de petróleo foi digerida.

### 3.1.3 Espectrometria de fluorescência de raios- X de energia dispersiva

Foi realizada a determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios-X de energia dispersiva seguindo a norma ASTM D 4294.<sup>21</sup> Foi utilizado o equipamento analisador de enxofre HORIBA modelo SLFA-2800. A figura 12 apresenta o equipamento usado para as análises



**Figura 12.** Aparelho de Fluorescência de raios – X com energia dispersiva

A determinação do enxofre por esta técnica foi realizada através da introdução de cerca de 4 a 10 mL de amostra petróleo em uma célula de amostra descartável. A curva de calibração foi montada com padrões de enxofre seguindo o mesmo procedimento de montagem das células de amostra.<sup>23</sup> Estas células são devidamente posicionadas no equipamento e este é configurado no modo automático com os seguintes parâmetros: 100 s. para o tempo de medida com 3 repetições para cada célula de amostra. Os resultados obtidos foram a média dos valores das 3 repetições que o equipamento forneceu automaticamente.

### 3.2 Reagentes e soluções

Foi utilizado como gás de plasma, gás de nebulização e gás auxiliar o argônio (99,9992%, Air Products, São Paulo, Brasil). Para o gás de purga foi utilizado nitrogênio (99,99%, Air Products, São Paulo, Brasil).

As soluções aquosas utilizadas no presente trabalho foram preparadas com água ultrapura (com resistividade =  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) obtida em um sistema de osmose reversa PURELAB Ultra Mk2 (ELGA, Reino Unido) e ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , 68 % m/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) purificado em um sistema destilador de ácido modelo Distillacid™ modelo BSB-939-IR da Berghof (Eningen, Alemanha).

Para a extração à quente com solventes orgânicos foram utilizados acetona (Vetec), álcool isopropílico (Vetec) e Xileno (Impex, São Paulo, Brasil). Os extratos obtidos foram armazenados em tubos de polipropileno (Techno Plastic Products AG, Transadingen, Suíça), com capacidade de 15,0 ou 50,0 mL.

Para a digestão ácida por micro-ondas foi utilizado  $\text{HNO}_3$  purificado e peróxido de hidrogênio (Vetec). As amostras foram pesadas em tubos de PTFE numa balança ED224S (Sartorius Weighing Technology, Goettingen, Alemanha) com precisão de 0,0001 g. Após a digestão foram armazenadas em tubos de polipropileno de 15 mL.

As microemulsões foram preparadas em tubos de polipropileno, com capacidade de 50,0 mL. Em seu preparo foram utilizados Triton X-100 (Nuclear, São Paulo, Brasil), Xileno (Impex) e petróleo base 20 cst (Conostan, Houston, USA). Um agitador tipo vórtex (Phoenix, São Paulo, Brasil), modelo AP-56 (130 W) em

frequência média e banho ultrassônico (Unique, São Paulo, Brasil), modelo USC-1400A (40 KHz) foram utilizados para homogeneização e formação da microemulsão.

Para preparo de soluções salinas foi utilizado NaCl P.A. ACS (99% m/m, Vetec).

Para as curvas de calibração foram utilizadas soluções padrão monoelementares de P de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (SpecSol, São Paulo, Brasil) e S  $1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  (ULTRA SCIENTIFIC, EUA). Os mesmos padrões foram utilizados para a curva de calibração da microemulsão juntamente com petróleo base 20 cst (Conostan, Houston, EUA) para equiparação da matriz.

Para estudo do padrão interno foram usadas soluções padrões monoelementares de Ir, Mo, Sc e Y todas nas concentrações de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (SCIENCE, Canadá). Padrões orgânicos monoelementares de P  $5000 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  em petróleo base 20 cst (Conostan, Houston, USA) e S  $50000 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  em petróleo base 75 cst (Conostan, Houston, USA), foram utilizados para teste de recuperação de analito no procedimento de digestão e na microemulsão.

A fim de evitar contaminação nas análises, todos os frascos de polipropileno e demais vidrarias utilizadas no presente trabalho foram descontaminados lavando-os com água purificada. Seguido por imersão em uma solução Extran 5% v/v (MERCK, Rio de Janeiro, Brasil) durante 24 h e, depois, em solução  $\text{HNO}_3$  10% v/v durante 24 h. Posteriormente, as vidrarias foram lavadas várias vezes com água ultrapura e secos à temperatura ambiente.

### 3.3 Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas dez amostras de petróleo (PET1 a PET10), as quais foram cedidas pelo Núcleo de Competências em Química do Petróleo-Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo (NCQP-LabPetro) com  $^{\circ}\text{API}$  (American Petroleum Institute) de 17,4 a 30,2.

Algumas características das amostras usadas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Caracterização das amostras de petróleo utilizadas no trabalho.

<b>Petróleo</b>	<b>°API</b>	<b>Salinidade (NaCl, mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Viscosidade 20 °C (mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densidade 20°C (g cm<sup>-3</sup>)</b>
PET1	17,5	169,28	250,16	0,9456
PET2	17,4	266,89	149,88	0,9462
PET3	17,9	176,5	169,89	0,9434
PET4	30,2	142,14	234,56	0,8711
PET5	17,4	322,62	229,97	0,9464
PET6	26,9	86,087	165,07	0,8896
PET7	20,7	287,59	366,96	0,9259
PET8	20,7	1867,81	366,17	0,9262
PET9	22,4	--	--	0,8891
PET10	27,0	--	--	--

Das amostras PET1 a PET5 foram obtidos extratos de petróleo pela extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99) e as amostras PET6 a PET 10 foram utilizadas no procedimento de digestão ácida assistida por micro-ondas e as amostras de PET1 a PET10 foram utilizadas para a formação de microemulsão.

### **3.4 Procedimentos de preparo de amostras de petróleo utilizados**

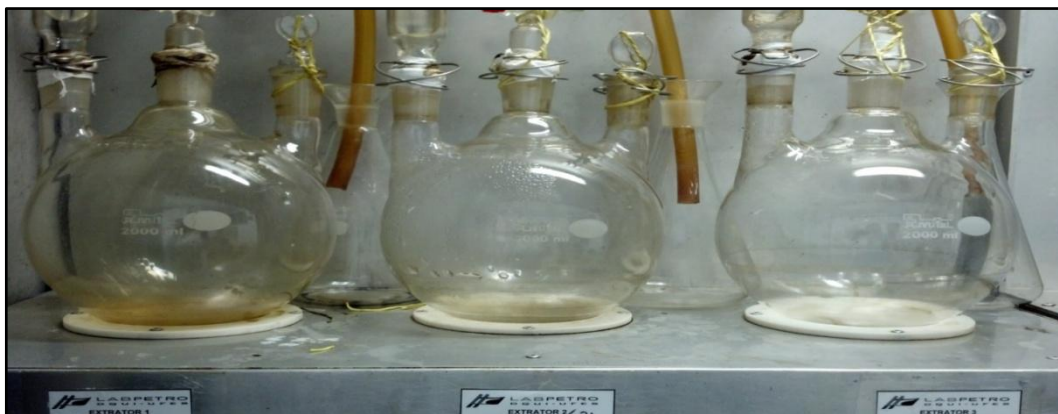
Inicialmente, a cada procedimento de preparo, todas as amostras de petróleo foram aquecidas a  $50 \pm 5$  °C durante 5 min. e homogeneizada manualmente por 2 min. Após retorno à temperatura ambiente as mesmas foram pesadas.

### 3.4.1 Procedimento de extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99)

A partir da extração à quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99-modificada)<sup>68</sup> realizada pelo laboratório de caracterização do LabPetro/UFES foram obtidos os extratos de petróleo. O método da norma ASTM D 6470-99 realizado pelo LabPetro/UFES foi modificada em relação ao tempo de ebulição do método original o qual utilizava 2 e 15 min. e o método modificado utiliza 5 e 30 min. Estes dois tempos são os quais a amostra juntamente com os solventes orgânicos permanecem em ebulição. Outra modificação foi devido a utilização de frascos extratores com capacidade de 2 L no método modificado e antes era usado frascos com capacidade máxima de 500 mL, os quais causavam projeções e, conseqüentemente, perdas para análise dos elementos extraídos além da possibilidade de ocorrer acidentes devido a violência das projeções.<sup>68</sup>

Após o procedimento de homogeneização (item 3.4) das amostras, pesou-se uma massa de  $40,00 \pm 0,10$  g em béquer. Em seguida acrescentou-se  $70,0 \pm 1,0$  mL de xileno, homogeneizou-se manualmente e transferiu-se cada amostra para frasco extrator de 2,0 L (Figura 13). Em seguida, adicionou-se ao frasco extrator,  $25,0 \pm 1,0$  mL de álcool isopropílico e  $15,0 \pm 1,0$  mL de acetona, tomando-se o cuidado para evitar perdas. A mistura foi aquecida nos frascos extratores até o início da ebulição. Após 5 min. de ebulição interrompeu-se o aquecimento e acrescentou-se  $125,0 \pm 1,0$  mL de água deionizada pré-aquecida em torno de  $80^\circ$  C. Retomou-se a ebulição dos frascos extratores por mais 30 min. Após este período aguardou-se cerca de 40 min. para o resfriamento da solução e separação das duas fases formadas, uma aquosa e uma segunda orgânica. Então drenou-se a fase inferior (fase aquosa), utilizando dois papéis de filtro descontaminados (diâmetro 12,5 cm e porosidade  $25,0 \mu\text{m}$ ) para reter a fase oleosa.<sup>68</sup>

Os papéis de filtro foram descontaminados com  $\text{HNO}_3$  5 % v/v à quente; por 3 vezes verteu-se o ácido quente até completa imersão do papel que estava em um funil de separação. Realizou-se o mesmo procedimento com água ultrapura quente. Após os papéis secarem filtrou-se os extratos. Este procedimento foi realizado no início da extração para que os filtros estivessem secos no momento da filtração.



**Figura 13.** Sistema extrator utilizado na norma ASTM D 6470-99 com alterações.

Antes de cada extração foi realizado uma extração para o branco de preparo usando o mesmo procedimento descrito acima com a mesma quantidade de reagentes, sem a adição do petróleo.

### **3.4.2 Procedimento da digestão ácida assistida por radiação micro-ondas**

O procedimento de digestão desenvolvido foi realizado em tubos de PTFE, com jaquetas de pressão de cerâmica, onde foram pesados  $0,100 \pm 0,010$  g de petróleo e adicionados 6,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrado. Após adição dos reagentes as amostras foram deixadas em repouso por 10 min., logo após os tubos foram devidamente fechados juntamente com as jaquetas de cerâmica e então levados ao forno micro-ondas onde se iniciou a o procedimento de digestão, realizada em duas etapas.

A primeira etapa com menor potência foi realizada para que a matéria orgânica fosse oxidada sem aumento brusco da pressão dentro dos tubos, o que poderia causar danos ao equipamento. E uma segunda etapa foi realizada com uma potência maior a fim de decompor a carga orgânica ainda existente após a primeira etapa. A Tabela 5 apresenta o programa final de aquecimento desenvolvido.

]

**Tabela 5.** Condições utilizadas para digestão de amostras de petróleo em forno micro-ondas.

	Potência (W)	Ramp (min)	HoLOD (min)	Fan
<b>Etapa 1</b>	250	10	5	1
	400	10	3	1
	500	10	3	1
	0	--	--	3
<b>Etapa 2</b>	650	5	3	1
	0	--	2	3
	850	5	5	1
	0	--	2	3
p – rate	0,3 bar s <sup>-1</sup>			

A tabela 5 apresenta as condições utilizadas em cada etapa como a potência, o tempo em minutos que o forno demora a alcançar cada potência (Ramp), o tempo em minutos de permanência de cada potência (Hold) e a ventilação após cada tempo de aquecimento (Fan).

O programa de aquecimento da tabela 6 foi adaptado de Heilmann *et al.*<sup>69</sup> de maneira a obter total decomposição da matriz orgânica.

Após o término do programa de aquecimento aguardou-se o esfriamento dos frascos. Logo após foram abertos para aliviar a pressão e então os digeridos foram diluídos com água ultrapura até completar o volume final de 15,0 mL, em tubos de polipropileno, para posterior análise em ICP OES.

### 3.4.3 Procedimento de formação da microemulsão

Pesou-se  $0,300 \pm 0,010$  g de petróleo em tubos de polipropileno de 50,0 mL, logo após foi adicionado 1,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado seguido de banho ultrassônico por 5 min. Em seguida adicionou-se 1,0 mL de xileno, pesou-se  $1,2 \pm 0,01$  g de Triton X-100 e agitou-se em vórtex durante 5 min., com velocidade baixa. Adicionou-se água ultrapura até o volume de 10,0 mL e agitou-se em vórtex por mais 1 min. O volume de 30 mL foi obtido após adições sucessivas de 5 mL de água seguida por 1 min. em vórtex. E após completar o volume de 30 mL agitou-se por

mais 2 min. em vórtex. Finalizando com 10 min. em banho ultrassônico. A figura 14 mostra as microemulsões obtidas após procedimento.



**Figura 14.** Microemulsões obtidas pelo procedimento proposto.

A curva de calibração foi preparada seguindo o procedimento acima com a diferença de adicionar óleo base 20 cst para formar a microemulsão, e adição de padrões monoelementares. Após o término do preparo, as microemulsões foram analisadas por ICP OES.

### **3.5 Determinação de P e S por ICP OES**

#### **3.5.1 Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES para determinação de P e S**

Para otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES para determinação de P e S no extrato, no digerido e na microemulsão usou-se amostras reais, diluídas 10 vezes com 0,2% v/v de HNO<sub>3</sub> para o extrato e diluição de 5 vezes com água ultrapura para o digerido.

Através de um planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup>, com 16 experimentos, realizou-se uma triagem onde foi estudada a significância dos parâmetros vazão de gás de nebulização, vazão de gás auxiliar, taxa de aspiração da amostra e potência de radiofrequência. Logo após realizou-se um planejamento composto central com

dois parâmetros com os parâmetros significativos obtidos no planejamento fatorial completo, tanto para o extrato quanto para o digerido. As condições ótimas foram obtidas a partir do modelo e/ou com auxílio da superfície de resposta.

Na otimização da microemulsão foi utilizado a matriz Matriz Doehlert com 15 experimentos, para os três parâmetros: vazão de gás nebulizador, taxa de aspiração da amostra e potência de radiofrequência.

As leituras de intensidades dos analitos, tanto na triagem quanto na otimização, foram normalizadas<sup>60</sup> a fim de obter uma única resposta final e esta foi utilizada para os cálculos permitindo, desta forma, determinar as condições otimizadas para os dois analitos.

O processamento dos dados foi realizado utilizando o *Microsoft Excel 2007* e/ou a versão teste do *software Statistica 6.0* (Statsoft, Julsa, USA).

### **3.5.2 Estudos de calibração**

Um estudo de calibração foi realizado a fim avaliar a existência de possíveis interferências devido à diferença entre a matriz do extrato e do digerido e das soluções aquosas dos padrões, além da possível presença de elementos facilmente ionizáveis. O mesmo estudo foi realizado na microemulsão.

Para isto foi realizado um estudo do padrão interno, onde, foram avaliados os elementos Ir, Mo e Y no extrato e digerido de petróleo e Sc e Y na microemulsão. Também foi avaliado a equiparação de matriz para o extrato com curvas 0,05 % e 0,5 % m/v de NaCl e para o digerido de petróleo curvas com concentração de 0,2 e 2% v/v de HNO<sub>3</sub>.

### **3.5.3 Parâmetros de desempenho**

Os parâmetros de desempenho foram determinados para cada procedimento proposto foram: limites de detecção (LOD), limites de quantificação (LOQ), e linearidade.

Os LOD e LOQ dos elementos foram estimados com base nos valores de BEC (concentração equivalente ao fundo) e nos desvios padrão das soluções dos

brancos. Onde as soluções dos brancos foram analisadas 10 vezes no ICP OES. Logo após os LOD foram estimados através da seguinte equação.<sup>32, 70</sup>

$$LOD = \frac{3 \times RSD_{\text{branco}} \times BEC}{100}$$

Onde:  $RSD_{\text{branco}}$  = desvio padrão para a leitura do branco (10 leituras)

O BEC foi calculado usando a equação abaixo:

$$BEC = \frac{C_{\text{padrão}}}{SBR}, \text{ sendo } SBR = \frac{(I_{\text{padrão}} - I_{\text{branco}})}{I_{\text{branco}}}$$

Onde  $C_{\text{padrão}}$  representa a concentração de um padrão da curva de calibração;  $I_{\text{padrão}}$  indica a intensidade do sinal de emissão do padrão da curva de calibração e  $I_{\text{branco}}$  representa a intensidade do sinal do branco de calibração.

O LOQ foi calculado como:

$$LOQ = \frac{10 \times LD}{3}$$

Por fim, a linearidade foi avaliada em termos do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtidos através das curvas de calibração para cada elemento.

### 3.5.4 Avaliação da exatidão

#### 3.5.4.1 Procedimento comparativo

O procedimento estabelecido pela norma ASTM D4294<sup>21</sup> para determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios – X de energia dispersiva, foi realizado para verificação da exatidão dos procedimentos propostos para a determinação S por ICP OES em extrato, digerido e microemulsão).

A norma ASTM D 4294 quantifica concentrações de 0,05% a 5% m/m de enxofre em amostras de petróleo e seus derivados até resíduo de destilação. A técnica utilizada por esta norma consiste na introdução de uma célula de amostra em um cilindro que sofre irradiação por tubos de raios-X. A radiação – X excitada foi medida e sua contagem foi comparada com as contagens obtidas nos padrões das curvas de calibração fornecendo no final a porcentagem média de enxofre presente nas amostras.

Para isto foram construídas três curvas de calibração com padrão de enxofre orgânico. Para a construção das curvas, foram utilizados 10 padrões de enxofre orgânico: 50, 100, 300, 500, 1000, 3000, 5000, 10000, 20000 e 50000 mg Kg<sup>-1</sup>. A primeira curva foi construída com valores de 50 a 1000 mg Kg<sup>-1</sup>, a segunda curva com valores entre 500 e 10000 mg Kg<sup>-1</sup> e a terceira curva com valores de 3000 a 50000 mg Kg<sup>-1</sup>, todas com 5 pontos.<sup>71</sup>

A concentração de enxofre de todas as amostras usadas neste trabalho (PET1 a PET 10 e Material certificado de referência (MCR): Nist 1634.c) foram determinadas por esta técnica a título de comparação.

#### **3.5.4.2 Análise de material de referência**

O material de referência de óleo combustível, Nist 1634.c<sup>72</sup>, foi utilizado para verificação da exatidão para a determinação de enxofre nos procedimentos propostos de digestão e formação de microemulsão.

#### **3.5.4.3 Teste de recuperação**

Devido à inexistência de material certificado para P em petróleo no laboratório onde o trabalho foi realizado, estudos de recuperação foram utilizados para verificação da exatidão para este elemento no extrato, digerido de petróleo e microemulsão. Para este trabalho a faixa aceitável de recuperação é de 90 a 110%.<sup>73</sup>

Os padrões adicionados ao extrato estavam na forma inorgânica. Para a digestão e formação de microemulsão foram usados padrões orgânicos, visto que estes estariam mais próximos ao comportamento dos analitos presentes no petróleo.

### **3.5.5 Determinação de P e S após extração à quente com solventes orgânicos**

Após estudos de calibração, foi preparada uma curva analítica aquosa nas concentrações de 0,05 a 2,0 mg L<sup>-1</sup> dos padrões monoelementares de P e S utilizando ítrio como padrão interno, na concentração de 0,5 mg L<sup>-1</sup>, adicionado a todas as soluções analisadas. Os extratos foram diluídos 10 vezes com HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v antes de serem analisados.

### **3.5.6 Determinação de P e S após digestão ácida assistida por micro-ondas**

Foi preparada uma curva analítica com HNO<sub>3</sub> 2% v/v nas concentrações finais dos padrões monoelementares de 0,05 a 1,5 mg L<sup>-1</sup> para o P e de 5,0 a 30,0 mg L<sup>-1</sup> para o S. As amostras foram diluídas 5 vezes com água ultrapura.

### **3.5.7 Determinação de P e S após formação de microemulsão**

A curva analítica foi preparada seguindo o procedimento de formação da microemulsão (item 3.4.3) com a diferença de adicionar petróleo base 20 cst no lugar do petróleo para formar a microemulsão e padrões monoelementares com as concentrações finais de 0,05 a 1,5 mg L<sup>-1</sup> para o P e de 5,0 a 30,0 mg L<sup>-1</sup> para o S.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudos das linhas espectrais para P e S

Para se escolher comprimentos de onda adequados à análise, deve-se considerar em primeiro lugar sua disponibilidade no equipamento utilizado. Também é necessário apresentar boa sensibilidade além de apresentar um baixo sinal de fundo devido às possíveis interferências espectrais proveniente de outros elementos.

33

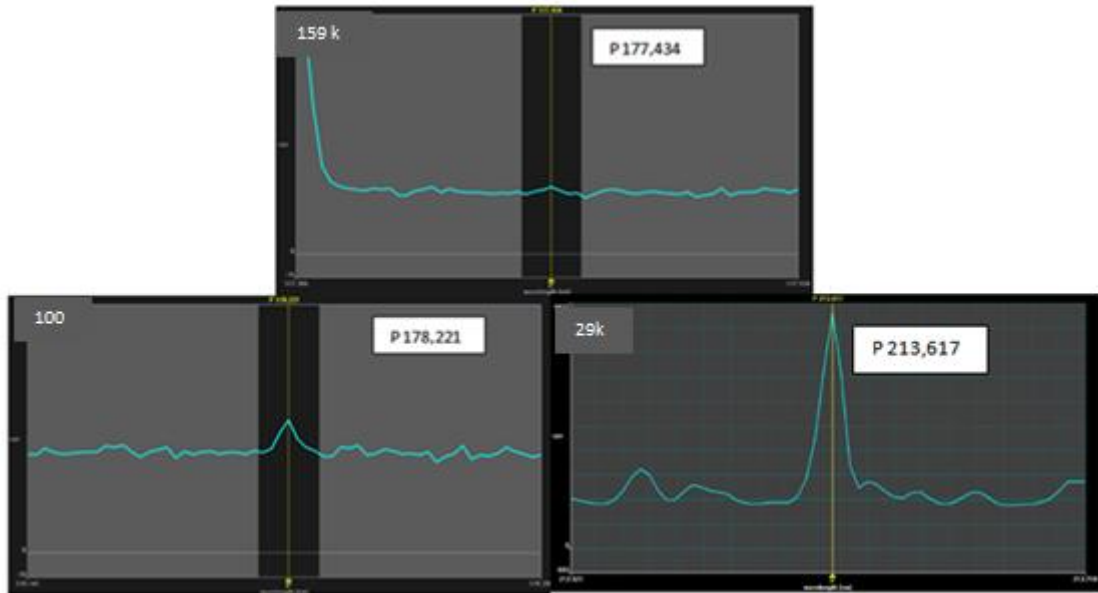
A fim de obter os melhores comprimentos de onda para os elementos em questão foi realizado um estudo das linhas espectrais existentes no equipamento ICP OES modelo Optima 7000 DV. Foram analisadas amostras reais de extrato aquoso de petróleo, digerido de petróleo e microemulsão a fim de avaliar as reais intensidades dos elementos P e S nas amostras. Os comprimentos de onda do P foram analisados na visão axial, por não se conhecer a real concentração deste elemento nas amostras e o S foi analisado na radial visto que este se apresentava em altas concentrações nas amostras estudadas (acima de  $600 \text{ mg Kg}^{-1}$ ).

Os diferentes comprimentos de onda analisados foram: P I (177,434; 178,221 e 213,617 nm) e S I (180,669; 181,975; 182,037; 182,563 nm). Para este estudo observou-se o BEC, disponível no equipamento, das linhas para avaliar a sensibilidade de cada uma, Tabela 6.

**Tabela 6.** BEC dos comprimentos de onda utilizados.

<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>BEC (mg L<sup>-1</sup>)</b>
P 177,434	0,36
P 178,221	
P 213,617	2,56
S 180,669	0,32
S 181,975	
S 182,037	0,58
S 182,563	

Primeiramente foram observadas as intensidades obtidas pela integração dos respectivos picos em cada comprimento de onda. As figuras 15 e 16 apresentam os espectros de P e S gerados para uma amostra (linha azul) nos diferentes comprimentos de onda analisados.



**Figura 15.** Espectros do P analisado em petróleo microemulsionados, nos comprimentos de onda 177,434; 178,221 e 213,617 nm respectivamente.



**Figura 16.** Espectro do S analisado em petróleo microemulsionado, nos comprimentos de onda 180,669; 181,975; 182,037 e 182,563 nm, respectivamente.

Através das figuras acima se observa, em termos de definição do pico de integração, que os comprimentos de ondas P I (213,617 nm) e S I (181,975 nm) foram os mais adequados.

Os espectros apresentados foram os obtidos durante a leitura da microemulsão em cada comprimento de onda. Escolheu-se apresentar somente o seu espectro por apresentar uma carga orgânica um pouco maior que os outros preparos de amostra. Porém, para o extrato e para o digerido os melhores resultados também foram obtidos usando os comprimentos de onda P I (213,617 nm) e S I (181,975 nm).

## 4.2 Extrato obtido pela extração à quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99).

### 4.2.1 Otimização dos parâmetros operacionais

Foi realizado um planejamento fatorial  $2^4$  para avaliar quais os parâmetros mais significativos na determinação de P e S no extrato de petróleo. Os quatro parâmetros avaliados foram: Pot (potência de RF), GN (vazão de gás nebulizador), GA (vazão de gás auxiliar) e TAsp (taxa de aspiração de amostra). Nesta etapa, foram realizados 16 experimentos de forma aleatória para evitar resultados tendenciosos. Os parâmetros e níveis utilizados para a triagem estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Parâmetros e níveis utilizados no planejamento fatorial  $2^4$ .

<i>Parâmetros</i>	<i>Códigos</i>	<i>Níveis</i>	
		<i>(-)</i>	<i>(+)</i>
<b>Potência de RF (W)</b>	Pot	1000	1200
<b>Gás nebulizador (L min<sup>-1</sup>)</b>	GN	0,60	0,90
<b>Gás auxiliar (L min<sup>-1</sup>)</b>	GA	0,50	0,90
<b>Taxa de aspiração da amostra (mL min<sup>-1</sup>)</b>	TAsp	0,90	1,20

As respostas foram obtidas em relação à intensidade do sinal emitido pelo P e S, estas intensidades foram normalizadas a fim de gerar uma variável resposta onde os analitos fossem relacionados.<sup>60</sup> Para a análise dos efeitos significativos montou-se a matriz contraste (Tabela 8).

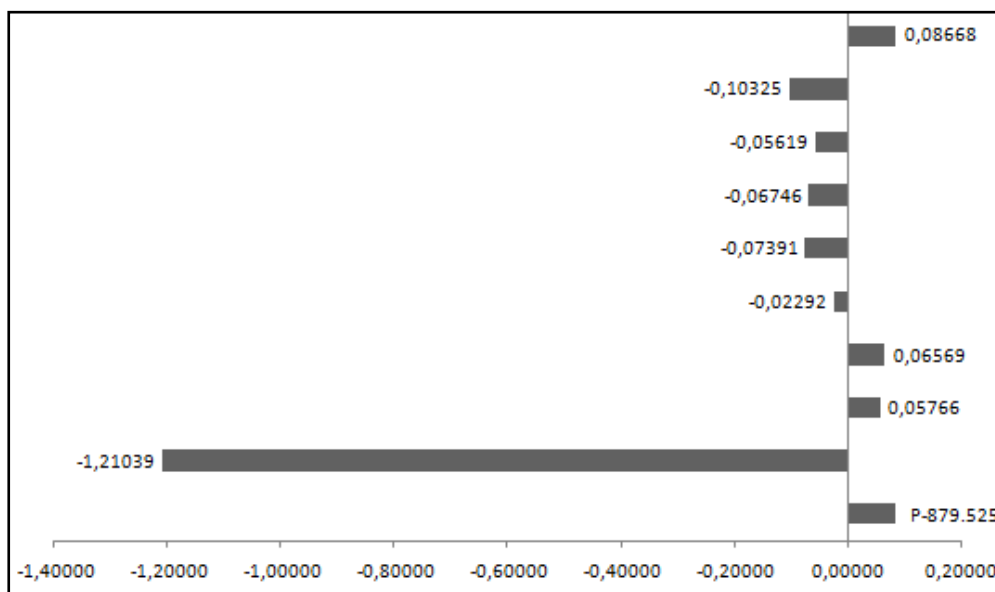
**Tabela 8.** Matriz contraste com níveis de cada parâmetro e respectivas intensidades normalizadas obtidas.

Experimentos	Pot <sub>(1)</sub>	GN <sub>(2)</sub>	GA <sub>(3)</sub>	TAsp <sub>(4)</sub>	Intensidades normalizadas
1	-	-	-	-	1,4014
2	+	-	-	-	1,7298
3	-	+	-	-	0,3796
4	+	+	-	-	0,5182
5	-	-	+	-	1,4202
6	+	-	+	-	1,6339
7	-	+	+	-	0,4615
8	+	+	+	-	0,3974
9	-	-	-	+	1,4823
10	+	-	-	+	1,6819
11	-	+	-	+	0,4025
12	+	+	-	+	0,3784
13	-	-	+	+	2,0000
14	+	-	+	+	1,6968
15	-	+	+	+	0,3104
16	+	+	+	+	0,5152

Para análise dos efeitos significativos foram utilizados o erro experimental e o teste t de student com 95% de confiança e 15 graus de liberdade ( $t_{\text{tabelado}} = 2,131$ ). Obtendo desta maneira a estimativa do erro padrão ( $s = 0,0776$ ) e  $t_{\text{calculado}}$  ( $t_{\text{tabelado}} \times s = 0,1655$ ).<sup>61</sup> Sendo significativos os efeitos com valores superiores a 0,1655; que neste caso foi apenas a vazão do gás nebulizador (GN). Os valores dos efeitos encontrados e a estimativa do erro experimental estão na Tabela 9 e o gráfico para análise dos efeitos significativos na Figura 17.

**Tabela 9.** Efeitos das variáveis e suas interações para o planejamento fatorial  $2^4$ 

Efeito	Estimativa dos efeitos $\pm$ erro experimental
Média	1,0256 $\pm$ 0,0776
Pot <sub>(1)</sub>	0,0867 $\pm$ 0,0776
<b>GN</b> <sub>(2)</sub>	<b>-1,2103 <math>\pm</math> 0,0776</b>
GA <sub>(3)</sub>	0,0576 $\pm$ 0,0776
TA <sub>(4)</sub>	0,0656 $\pm$ 0,0776
X <sub>12</sub>	-0,0229 $\pm$ 0,0776
X <sub>13</sub>	-0,0739 $\pm$ 0,0776
X <sub>14</sub>	-0,0674 $\pm$ 0,0776
X <sub>23</sub>	-0,0561 $\pm$ 0,0776
X <sub>24</sub>	-0,1032 $\pm$ 0,0776
X <sub>34</sub>	0,0866 $\pm$ 0,0776
X <sub>123</sub>	0,0804 $\pm$ 0,0776
X <sub>124</sub>	0,0939 $\pm$ 0,0776
X <sub>134</sub>	0,0054 $\pm$ 0,0776
X <sub>234</sub>	-0,0657 $\pm$ 0,0776
X <sub>1234</sub>	0,1024 $\pm$ 0,0776

**Figura 17.** Gráfico para a significância dos parâmetros (Pot, GN, GA e TAsp) e suas interações (t student x erro padrão = 0,1665) . Gráfico obtido pelo *Microsoft Excel 2007*.

Desta maneira foram fixados valores de GA e TAsp dentro da faixa estudada (GA = 0,5 L min<sup>-1</sup> e TAsp = 1,0 mL min<sup>-1</sup>), já que os mesmos não foram significativos.

Para a otimização utilizou o planejamento composto central (CCD) e como parâmetros a vazão de gás nebulizador e a potência de radiofrequência. Este último foi escolhido a fim de avaliar seu comportamento em potências mais elevadas que as estudadas na triagem, pois pelo gráfico (Figura 18) percebe-se que melhores respostas são obtidas em potências maiores. Portanto considerando dois parâmetros para a otimização foram realizados 11 experimentos de maneira aleatória com 3 pontos centrais. As condições para cada nível e a matriz juntamente com as intensidades normalizadas utilizadas para o CCD estão apresentadas nas Tabelas 10 e 11.

**Tabela 10.** Condições para cada nível utilizadas para o CCD.

<b>Parâmetros</b>	<b>Níveis</b>				
	<b>(-1,41)</b>	<b>(-1)</b>	<b>0</b>	<b>(+1)</b>	<b>(+1,41)</b>
<b>Pot</b>	1160	1200	1300	1400	1440
<b>GN</b>	0,48	0,50	0,55	0,60	0,62

**Tabela 11.** Matriz para o CCD para a otimização dos parâmetros Pot e GN e intensidades normalizadas obtidas em cada condição.

<b>Experimentos</b>	<b>Pot</b>	<b>GN</b>	<b>Intensidades normalizadas</b>	
1	-1	-1	2,0000	
2	+1	-1	1,8249	Planejamento fatorial
3	-1	+1	1,0618	
4	+1	+1	1,6427	
5	0	0	1,4401	
6	-1.414	0	1,7645	Pontos axiais
7	+1.414	0	1,5936	
8	0	-1.414	1,1781	
9	0	+1.414	1,4550	
10	0	0	1,6151	Repetições do ponto central
11	0	0	1,8819	

A partir das intensidades normalizadas e da matriz com três pontos centrais encontrou-se a equação para o modelo quadrático:

$$Y = 1,645 + 0,021 (\text{Pot}) - 0,204 (\text{GN}) + 0,010 (\text{Pot}^2) - 0,011 (\text{GN}^2) + 0,189 (\text{Pot} \cdot \text{GN})$$

Para a validação do ajuste do modelo estatístico obtido foi avaliada a análise de variância (ANOVA).<sup>60, 61, 67</sup>

A Tabela 12 apresenta a validação para a otimização do gás de nebulização e potência de RF.

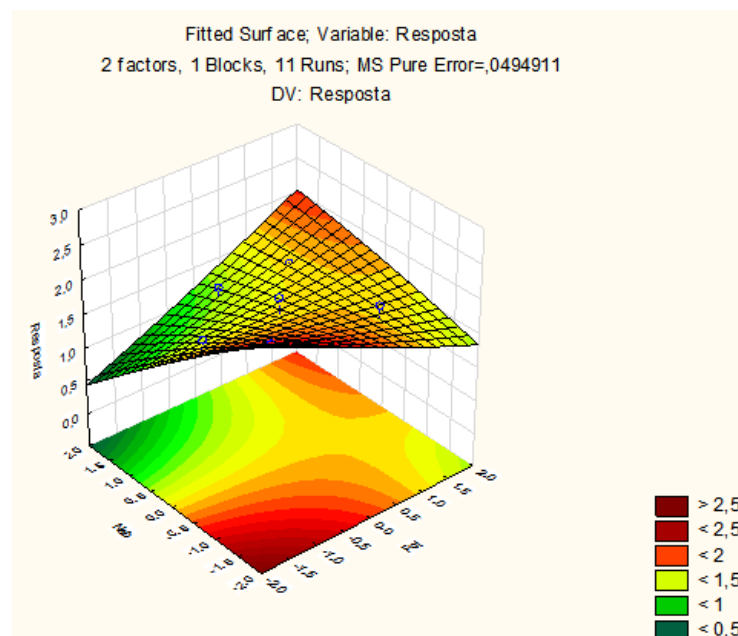
**Tabela 12.** Análise de variância para o extrato de petróleo.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,4816	4	0,1204
Resíduos	0,1988	6	0,0331
Falta de ajuste	0,1420	4	0,0355
Erro Puro	0,0568	2	0,0284
<b>Total</b>	<b>0,8792</b>	<b>10</b>	

% de variação explicada: 70,78  
% de variação máxima explicada: 93,53

O teste F foi aplicado para verificar a falta de ajuste do modelo desenvolvido. Para a falta de ajuste obteve-se o valor do teste F calculado menor que o  $F_{2,4}$ , tabelado, ( $F$  calculado = 1,25 <  $F_{2,4}$  = 6,94) para um nível de confiança de 95%. Indicando que o modelo está bem ajustado e assim os valores ótimos podem ser utilizados para análise dos elementos.

Após a validação do modelo foi obtida uma superfície de resposta<sup>75, 76</sup> a partir da equação obtida para o modelo (Figura 18).



**Figura 18.** Superfície de resposta gerada pelo modelo quadrático para a determinação de P e S em extrato obtido pela norma ASTM D6490-99 (Software: versão teste do Statistica 6.0)

A superfície de resposta gerada relaciona a resposta do equipamento por meio das intensidades normalizadas com as condições de cada nível para gás de nebulização e potência de RF, indicando que melhores respostas são para baixa vazão de gás de nebulização, aumentando o tempo de residência dos átomos e baixa potência onde estão as regiões representadas com vermelho intenso.

Com o intuito de obter os valores para os pontos ótimos de cada parâmetro foi realizada a derivada parcial (Equação 1) em relação ao gás de nebulização e potência de RF os valores encontrados foram  $0,54 \text{ L min}^{-1}$  para a vazão do gás de nebulização e  $1405 \text{ W}$  para a potência de RF.

A tabela 13 resume as condições operacionais otimizadas para análise de P e S em extrato de petróleo.

**Tabela 13.** Condições operacionais do ICP OES para a determinação de P e S em extrato de petróleo

Parâmetro	Valor
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Mira Mist
Diâmetro do Injetor	1,2 mm
Tocha	One slot
Posição da tocha	+1
Potência de radiofrequência (W)	1405
Fluxo gás de plasma ( $\text{L min}^{-1}$ )	15
Fluxo gás de nebulização ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,54
Fluxo gás auxiliar ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,50
Taxa de aspiração da amostra ( $\text{L min}^{-1}$ )	1,00

#### 4.2.2 Calibração do método

A fim de verificar a presença de interferências não espectrais foi realizado um estudo de padrão interno. Os padrões internos analisados (Ir, Mo e Y) foram adicionados em todas as soluções e amostras na concentração final de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Além disso, foram montadas três curvas de calibração para avaliar a necessidade de equiparação de matriz no extrato de petróleo: a primeira curva foi obtida a partir da

diluição apropriada de soluções monoelementares com  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v, a segunda com teor salino de 0,05% m/m de NaCl e uma terceira com teor de 0,5% m/m de NaCl. A faixa de concentração de P e S utilizada nas curvas de calibração foi de 0,05 a 2,0  $\text{mg L}^{-1}$  (Tabela 14).

**Tabela 14.** Valores de  $R^2$  e faixas de recuperação (%) obtidos para o extrato de petróleo por diferentes curvas de calibração por equiparação de matriz e com Ir, Mo e Y como padrão interno.

Curva	Padrão interno (PI)	$R^2$		Recuperações (%)	
		P	S	P	S
Não salina	Sem PI	1,000	0,9999	126 - 194	140 - 164
	Y	0,9997	0,9993	<b>109 - 119</b>	<b>114 - 122</b>
0.05% m/m NaCl	Sem PI	0,9998	1,000	130 - 179	177 - 210
	Y	0,9999	1,0000	122 - 167	<b>78 - 119</b>
0.5% m/m NaCl	Sem PI	0,9163	0,9998	170 - 282	137 - 162
	Y	0,9137	0,9996	138 - 192	107 - 130

A padronização interna com Ir e Mo não apresentou linearidade e portanto não apresentaram resultados significativos para ambos os elementos. O Y como padrão interno e sem equiparação de matriz apresentou resultados satisfatórios para fósforo em termos de percentuais de recuperação (109 – 119%). Já o S apresentou resultados satisfatórios em termos de recuperação (114 -122%) com Y e curva sem equiparação e também apresentou bons percentuais de recuperações (78 - 119% ) com Y como padrão interno e curva com teor de 0,05% m/m de NaCl. Por sua maior simplicidade, escolheu-se trabalhar com a curva sem equiparação juntamente com Y como padrão interno para P e S, em análises futuras no extrato de petróleo.

Também foram avaliadas as alterações na energia do plasma nas condições otimizadas e com o método calibrado. Para isto usou-se a razão das intensidades Mg II / Mg I, onde foi obtido um valor maior que 10 indicando que o plasma se apresenta robusto nas condições do método otimizado. <sup>77, 78</sup>

### 4.2.3 Parâmetros de desempenho

Após otimização e estudo de calibração foi avaliado os parâmetros de desempenho (LOD, LOQ, BEC e linearidade) para os elementos.

Os cálculos para LOD e LOQ foram realizados a partir da BEC<sup>32</sup> (item 3.5.3) calculado como,  $C/SBR$ , onde C é a concentração do padrão de referência ( $2 \text{ mg L}^{-1}$  para P e S) e SBR é a razão sinal analítico/sinal de fundo. E a linearidade foi avaliada pelo  $R^2$  obtido na curva de calibração, (Tabela 15).

**Tabela 15.** Parâmetros de desempenho para o extrato de petróleo.

Elementos	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	BEC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$R^2$
P	0,01	2,06	0,02	0,9997
S	0,21	41,1	0,24	0,9999

Os LOD, em solução, e LOQ, na amostra, para esta matriz foram obtidos a fim de realizar comparações com dos LOD e LOQ de outros procedimentos de preparo de amostra utilizados neste trabalho (item 4.5).

### 4.2.4 Avaliação da exatidão

A exatidão do procedimento para a determinação de P e S em extrato de petróleo foi realizada de acordo com o item 3.5.4.

O teste de recuperação realizado baseou-se na determinação das concentrações de P e S em amostras de extrato de petróleo, nas quais foram adicionadas concentrações finais de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada elemento.

Os resultados obtidos em termos de percentual de recuperação obtidos para P, concentrações no procedimento proposto e procedimento comparativo para S em cinco amostras de extrato de petróleo são mostrados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Recuperações e concentrações obtidas por ICP OES para P e S, e teor m / m obtida pela ASTM D 4294.

Amostra	P		S		
	Recuperação (%)	ICP OES (mg Kg <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	ICP OES (mg Kg <sup>-1</sup> )	ASTM D 4294(% m/m)
PET1	91,3	< 2,06	117,5	< 41,1	0,5845 ± 0,0011
PET2	94,8	< 2,06	110,2	< 41,1	0,5673 ± 0,0006
PET3	92,2	< 2,06	116,9	< 41,1	0,5635 ± 0,0005
PET4	96,6	< 2,06	94,7	< 41,1	0,1421 ± 0,0006
PET5	97,1	< 2,06	100,7	< 41,1	0,5724 ± 0,0006

Diante dos resultados apresentados com boas recuperações obtidas indicando boa exatidão para o procedimento, no entanto o extrato obtido pela norma ASTM 6470-99 não representa um procedimento de preparo de amostra eficiente para a extração e determinação de P e S, visto que pelos resultados mostrados na tabela todas as amostras de extratos apresentaram concentrações abaixo do LOQ do método (item 4.2.3).

Logo, pode-se inferir que P e S não foram satisfatoriamente extraídos, provavelmente por estarem no petróleo sob a forma orgânica, e desta maneira não foram transferidos para a fase aquosa obtida pela norma citada.<sup>78</sup>

### 4.3 Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas

O procedimento de digestão apresentado (item 3.4.2) foi alcançado após modificações em programas de aquecimento e proporções de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtidos na literatura para digestão de amostras de petróleo.<sup>7, 29, 69</sup>

O primeiro procedimento testado foi para tubos de PTFE com jaquetas de pressão de peek<sup>®</sup> utilizando 6 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém as temperaturas que podiam ser alcançadas com segurança pelo equipamento não foram suficientes para a digestão total das amostras. A Tabela 17 e a Figura 19 mostram o programa de aquecimento e as amostras digeridas com auxílio dos tubos de PTFE com jaquetas de pressão de peek<sup>®</sup>.

**Tabela 17.** Programa de aquecimento utilizando tubos de PTFE com jaquetas de pressão de peek®.

	Potência (W)	Ramp (min)	Hold (min)	Fan
<b>Etapa 1</b>	250	10	5	1
	400	10	3	1
	500	10	3	1
	0	--	--	3
<b>Etapa 2</b>	500	5	3	1
	0	--	2	3
	500	5	5	1
	0	--	2	3
<b>p – rate</b>	0,3 bar.s <sup>-1</sup>			

**Figura 19.** Amostras obtidas a partir do programa de digestão com tubos de PTFE.

O programa utilizado não se apresentou eficiente para a digestão das amostras, pois foi observado depósitos nos frascos, após serem deixados em repouso, indicando a existência da matriz da amostra. Posteriormente foi possível avaliar a digestão utilizando os mesmos tubos de PTFE, porém com jaquetas de cerâmica que podem suportar pressões maiores. Assim o programa de aquecimento foi modificado (Tabela 5) e foi possível a digestão total das amostras de petróleo.

### 4.3.1 Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES

Após a obtenção da digestão total das amostras de petróleo foi realizada a otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES.

Para triagem, foi utilizado um planejamento fatorial completo  $2^4$  com 16 experimentos. Neste planejamento a faixa de potência avaliada foi ampliada, pois no planejamento realizado para o extrato de petróleo este parâmetro não foi significativo, no entanto indicou melhores respostas para potências maiores (Figura 20).

As respostas foram obtidas em relação à intensidade do sinal emitido pelo P e S e estas foram normalizadas. Os parâmetros e níveis utilizados nesta etapa estão apresentados na Tabela 18 e a Tabela 19 representa a matriz montada para o planejamento fatorial  $2^4$  com as respectivas respostas (intensidades normalizadas).

**Tabela 18.** Parâmetros e níveis utilizados no planejamento fatorial  $2^4$ .

<i>Parâmetros</i>	<i>Códigos</i>	<i>Níveis</i>	
		<i>(-)</i>	<i>(+)</i>
<b>Potência de RF (W)</b>	Pot	1100	1450
<b>Gás nebulizador (L min<sup>-1</sup>)</b>	GN	0,50	0,70
<b>Gás auxiliar (L min<sup>-1</sup>)</b>	GA	0,50	0,80
<b>Taxa de aspiração da amostra (mL min<sup>-1</sup>)</b>	TAsp	0,90	1,20

**Tabela 19.** Parâmetros e seus níveis realizados nos 16 experimentos do planejamento fatorial  $2^4$  com as intensidades normalizadas.

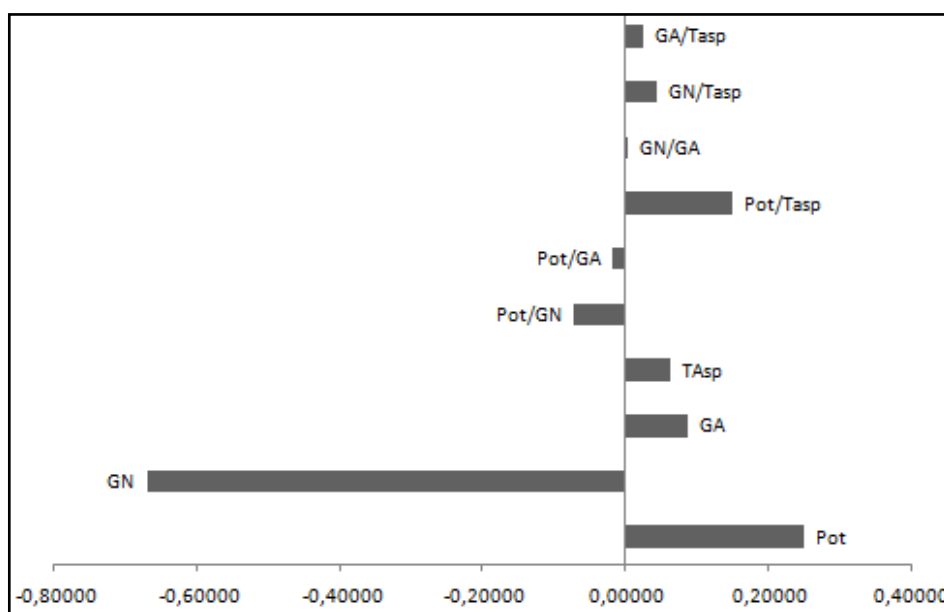
<b>Experimentos</b>	<b>Pot<sub>(1)</sub></b>	<b>GN<sub>(2)</sub></b>	<b>GA<sub>(3)</sub></b>	<b>TAsp<sub>(4)</sub></b>	<b>Intensidades normalizadas</b>
<b>1</b>	-	-	-	-	1,3708
<b>2</b>	+	-	-	-	1,8385
<b>3</b>	-	+	-	-	0,7848
<b>4</b>	+	+	-	-	1,0076
<b>5</b>	-	-	+	-	1,6992
<b>6</b>	+	-	+	-	1,6505
<b>7</b>	-	+	+	-	1,0743
<b>8</b>	+	+	+	-	0,8313
<b>9</b>	-	-	-	+	1,6102
<b>10</b>	+	-	-	+	1,6068
<b>11</b>	-	+	-	+	0,7744
<b>12</b>	+	+	-	+	1,1571
<b>13</b>	-	-	+	+	1,2670
<b>14</b>	+	-	+	+	2,1463
<b>15</b>	-	+	+	+	0,9234
<b>16</b>	+	+	+	+	1,2689

Para análise dos efeitos significativos foi utilizado o erro experimental e o teste t com 95% de confiança e 15 graus de liberdade, obtendo  $t_{\text{calculado}} = 0,2698$ , sendo significativos os efeitos maiores que este valor como a Pot e o GN.

Os efeitos significativos e a estimativa do erro experimental estão na Tabela 20 e o gráfico para análise dos efeitos significativos na Figura 20.

**Tabela 20.** Efeitos das variáveis e suas interações para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>

Efeito	Estimativa dos efeitos $\pm$ erro experimental
Média	1,3132 $\pm$ 0,1266
<b>Pot<sub>(1)</sub></b>	<b>0,2710 <math>\pm</math> 0,1266</b>
<b>GN<sub>(2)</sub></b>	<b>-0,6709 <math>\pm</math> 0,1266</b>
GA <sub>(3)</sub>	0,0889 $\pm$ 0,1266
TA <sub>(4)</sub>	0,0621 $\pm$ 0,1266
X <sub>12</sub>	-0,0734 $\pm$ 0,1266
X <sub>13</sub>	-0,0171 $\pm$ 0,1266
X <sub>14</sub>	0,1507 $\pm$ 0,1266
X <sub>23</sub>	0,0046 $\pm$ 0,1266
X <sub>24</sub>	0,0443 $\pm$ 0,1266
X <sub>34</sub>	0,0254 $\pm$ 0,1266
X <sub>123</sub>	-0,1087 $\pm$ 0,1266
X <sub>124</sub>	0,0364 $\pm$ 0,1266
X <sub>134</sub>	0,2285 $\pm$ 0,1266
X <sub>234</sub>	0,0115 $\pm$ 0,1266
X <sub>1234</sub>	-0,1213 $\pm$ 0,1266

**Figura 20.** Gráfico para a significância dos parâmetros (Pot, GN, GA e TAsp) e suas interações no digerido de petróleo. Gráfico obtido pelo *Microsoft Excel 2007*.

O planejamento CCD foi realizado para avaliar as melhores condições de trabalho dos parâmetros potência de radiofrequência e vazão de gás nebulizador. Para isto foram fixados valores para os parâmetros não significativos na triagem: vazão de gás auxiliar,  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aspiração da amostra,  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . As condições e a matriz montada para a otimização estão apresentadas nas tabelas 21 e 22.

**Tabela 21.** Parâmetros e níveis utilizadas no planejamento CCD para o digerido de petróleo.

<b>Parâmetros</b>	<b>Níveis</b>				
	<b>(-1,41)</b>	<b>(-1)</b>	<b>0</b>	<b>(+1)</b>	<b>(+1,41)</b>
<b>Pot</b>	1280	1300	1350	1400	1420
<b>GN</b>	0,46	0,45	0,50	0,55	0,57

**Tabela 22.** Parâmetros e seus níveis utilizados no CCD e intensidades normalizadas obtidas para análise de P e S em digerido de petróleo.

<b>Experimentos</b>	<b>Pot</b>	<b>GN</b>	<b>Intensidades normalizadas</b>	
1	-	-	1,7017	
2	+	-	1,7488	Planejamento fatorial
3	-	+	1,6557	
4	+	+	1,9420	
5	0	0	1,7450	
6	-1,414	0	1,8180	Pontos axiais
7	1,414	0	1,9562	
8	0	-1,414	1,7879	
9	0	1,414	1,7231	
10	0	0	2,0000	Repetições do
11	0	0	1,9608	ponto central

A partir das intensidades normalizadas de cada experimento encontrou-se a equação para o modelo quadrático:

$$Y = 1,902 + 0,066 (\text{Pot}) + 0,007 (\text{GN}) - 0,022 (\text{Pot}^2) - 0,088 (\text{GN}^2) + 0,060 (\text{Pot} \cdot \text{GN})$$

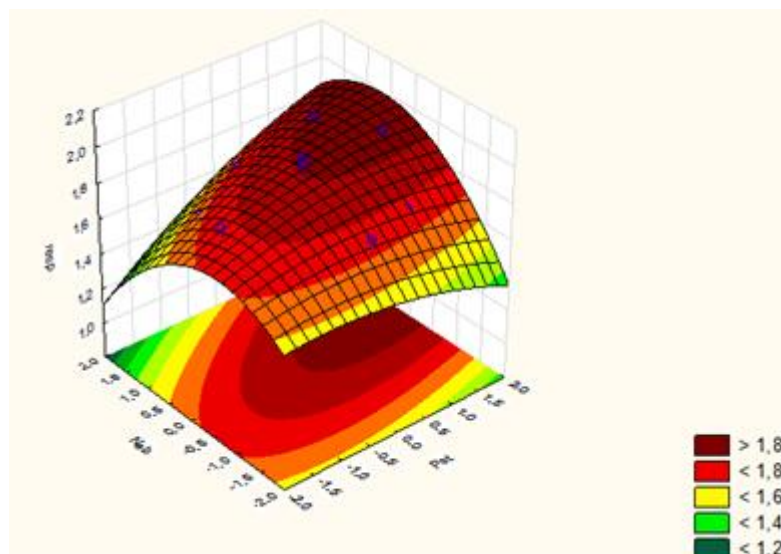
Foi avaliada a ANOVA para a validação do ajuste do modelo estatístico obtido.<sup>60,66,67</sup> A tabela 23 apresenta a validação através da ANOVA para a otimização do gás de nebulização e potência de RF para o digerido de petróleo.

**Tabela 23.** Análise de variância para determinação de P e S em digerido de petróleo.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática
<b>Regressão</b>	0,0935	4	0,0234
<b>Resíduos</b>	0,0542	6	0,0091
<b>Falta de ajuste</b>	0,0165	4	0,0041
<b>Erro Puro</b>	0,0377	2	0,0188
<b>Total</b>	0,2020	10	
<b>% de variação explicada: 78,58</b>			
<b>% de variação máxima explicada: 81,32</b>			

A partir dos valores do teste F verificou-se que o valor de F calculado foi menor que o  $F_{2,4}$ , tabelado, ( $F$  calculado = 0,22 <  $F_{2,4}$  = 6,94), indicando, assim, que o modelo está bem ajustado e os valores ótimos podem ser utilizados para análise de P e S em digerido de petróleo.

A partir da equação obtida para o modelo foi obtido uma superfície de resposta (Figura 21) que relaciona as condições utilizadas (eixo z = intensidades normalizadas, eixo x = vazão do gás de nebulização e eixo y = potência de radiofrequência).



**Figura 21.** Superfície de resposta gerada pelo modelo quadrático para a determinação de P e S em digerido de petróleo. (Software: versão teste do Statistica 6.0)

Através da superfície de resposta acima se pode observar que melhores respostas em termos de intensidade dos analitos são obtidas com potências acima de 1400 W (nível +1), indicando que nestas condições são favorecidas a atomização/ionização levando a uma maior excitação e emissão dos analitos contidos na amostra. Já para o gás de nebulização, vazões altas e baixas não favorecem boas respostas em termos de intensidade dos analitos, mas vazão do gás de nebulização na faixa de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  (ponto central) favorece melhores respostas. Este gás tem uma função importante já que é responsável pelo transporte e quantidade de amostra na forma de aerossol até o plasma, desta forma valores altos podem sobrecarregar o plasma e valores baixos de vazão podem não ser suficientes para uma boa determinação dos elementos.<sup>50,51</sup>

Para os cálculos dos valores ótimos foi realizada a derivada parcial da equação 2 encontrando-se como valores ótimos 1490 W para a potência de radiofrequência e  $0,55 \text{ L min}^{-1}$  para a vazão do gás de nebulização. No caso da potência de radiofrequência escolheu-se trabalhar com o valor de 1450 W para evitar desgastes no equipamento.

A Tabela 24 resume as condições operacionais otimizadas para análise de P e S no digerido de petróleo por ICP OES.

**Tabela 24.** Condições operacionais do ICP OES para análise de P e S no digerido de petróleo.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	SeaSpray
Diâmetro do Injetor	1,2 mm
Tocha	One slot
Posição da tocha	+1
RF generator (MHz)	40
Potência de radiofrequência (W)	1450
Fluxo gás de plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Fluxo gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,55
Fluxo gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,50
Taxa de aspiração da amostra (L min <sup>-1</sup> )	1,00

#### 4.3.2 Calibração do método

No estudo de calibração para o digerido de petróleo foram utilizados os mesmos padrões internos usadas no extrato de petróleo, Ir, Mo e Y (item 4.2.2).

Para a equiparação de matriz foram utilizadas duas curvas nas concentrações de 0,2 % e 2,0 % v/v de HNO<sub>3</sub>. A faixa de concentração utilizada nas curvas de calibração foi de 0,05 – 1,5 mg L<sup>-1</sup> para o P e de 5,0 a 30 mg L<sup>-1</sup> para o S. Comparações entre os R<sup>2</sup> e faixas de recuperações encontradas em cada condição estão apresentada na tabela 25.

**Tabela 25.** Valores de  $R^2$  e percentuais de recuperação (%) obtidos para o digerido de petróleo por diferentes curvas de calibração por equiparação de matriz e com Ir, Mo e Y como padrão interno.

Curva	Padrão interno (PI)	$R^2$		Recuperações (%)	
		P	S	P	S
<b>0,2 % v/v</b>	Sem PI	0,9915	0,9948	82 - 103	140 - 164
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Y	0,9997	0,9993	70 -128	NR*
<b>2,0 % v/v</b>	Sem PI	0,9998	0,9996	<b>82 - 103</b>	<b>89 -118</b>
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Y	0,9986	0,9994	81 - 107	NR*

NR\* = valores não relevantes

A partir da tabela acima pode-se observar melhores linearidade e percentuais de recuperações para ambos os elementos na curva com 2,0 % v/v de HNO<sub>3</sub>. Isto indica que a matriz ácida do digerido de petróleo interfere no sinal analítico dos elementos em questão, fazendo necessária a equiparação de matriz para corrigir e aproximar o comportamento dos analitos presentes na curva de calibração e nas amostras.

Em termos de uso do padrão interno não ocorreram melhorias significativas nas recuperações e na linearidade. Portanto, foi adotado o uso da curva de calibração com 2,0 % v/v de HNO<sub>3</sub> sem o uso de padrão interno para posteriores determinações dos elementos.

#### 4.3.4 Parâmetros de desempenho

O LOD em solução, LOQ na amostra e BEC foram obtidos. Seus valores e a linearidade são apresentados na tabela 26.

**Tabela 26.** Parâmetros de desempenho para o digerido de petróleo.

Elementos	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg Kg <sup>-1</sup> )	BEC (mg L <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>P</b>	0,01	4,3	0,03	0,9999
<b>S</b>	0,05	145,5	2,26	0,9998

O procedimento de digestão ácida por radiação micro-ondas apresentou bons LOD para enxofre comparado ao procedimento por extração a quente com solventes orgânicos. Já para o fósforo não ocorreu alteração no valor do LOD.

#### 4.3.5 Avaliação da exatidão

A exatidão do procedimento foi avaliada utilizando o percentual de recuperação para o P com adição de padrão orgânico ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) no petróleo. Já para o enxofre, a exatidão foi avaliada pelo uso de material de referência (Nist 1634.c), procedimento comparativo por espectrometria de fluorescência de raios-X seguindo a norma ASTM D 4294 e pelo percentual de recuperação, com adição de padrão orgânico S na concentração final de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  no petróleo. Os resultados obtidos são listados na Tabela 27.

**Tabela 27.** Estudo de exatidão utilizando percentual de recuperação para P e material de referência (Nist 1634.c) para S.

Amostra	Fósforo		Enxofre		
	(mg Kg <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	ICP OES (%m/m)	Material de referência* (%m/m)	ASTM D 4294 (% m/m)
PET6	25,17 ± 0,25	98	0,2485 ± 0,0009	--	0,2887 ± 0,0006
PET7	21,92 ± 0,15	--	0,9075 ± 0,0064	--	1,1342 ± 0,0005
PET8	20,75 ± 0,78	90	1,0400 ± 0,0010	--	1,1471 ± 0,0006
PET9	17,97 ± 1,02	95	0,0628 ± 0,0014	--	0,0791 ± 0,0001
PET10	16,58 ± 0,40	99	0,2744 ± 0,0012	--	0,3249 ± 0,0006
Nist 1634.c	--	92	1,9443 ± 0,0017	2,0	2,1435 ± 0,0004

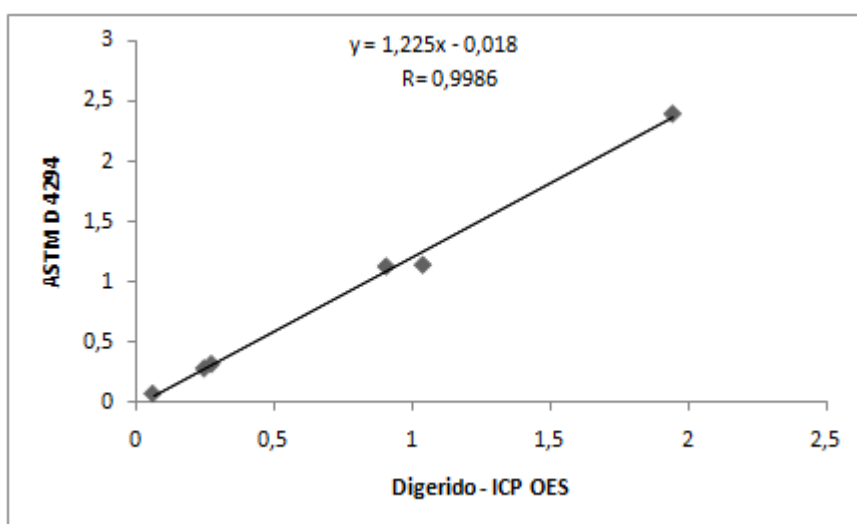
Para o P foram encontradas recuperações na faixa de 90 – 99% utilizando o padrão orgânico indicando boa exatidão do procedimento.

Boa exatidão na determinação de enxofre, pode ser indicada devido a concordância entre o valor informado no material de referência (Nist 1634.c) e o valor obtido pelo procedimento de digestão. Usando o test t de Student (p-valor 0,05), observa-se que não há diferença significativa entre o valor do material de referência e o encontrado por ICP OES. Além disso, o percentual de recuperação variou na faixa de 100 – 105%, o que fornece mais um indicativo da boa exatidão para o procedimento.

Os resultados obtidos por ICP OES e ASTM D 4294 foram analisados estatisticamente através do *Microsoft Excel 2007*. A avaliação foi realizada pelo test t de Student pareado com 95 % como nível de confiança. Os resultados obtidos indicam que não há diferença significativa entre as médias do procedimento da digestão e ASTM D 4294, indicando também boa exatidão para S.

Foram avaliados também a linearidade entre os valores ( $R^2$ ) e a correlação entre eles (R) obtendo para ambos valores acima de 0,9 indicando linearidade e alta correlação entre os valores.

O gráfico de correlação entre os resultados obtidos pelos dois procedimentos indicou resultados concordantes ao nível de confiança de 95% (Figura 22).

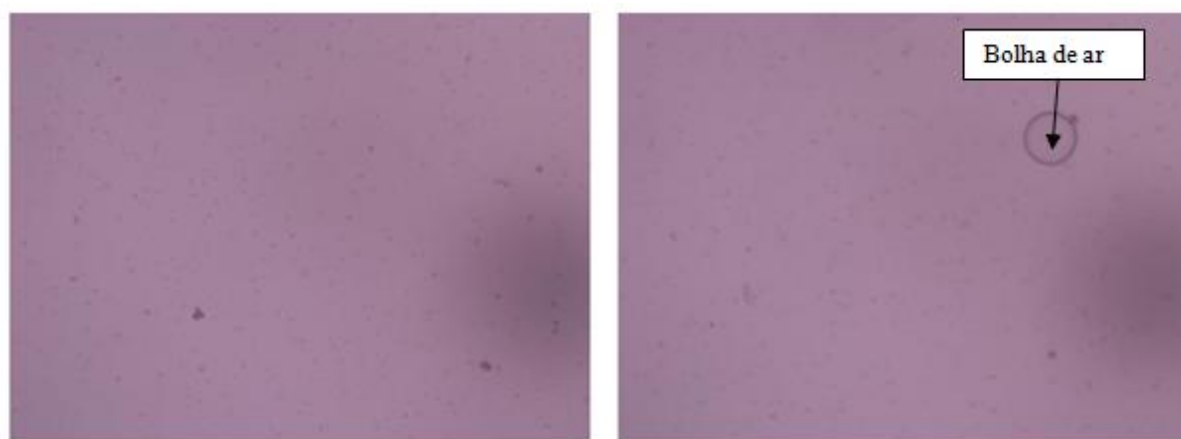


**Figura 22.** Gráfico de correlação entre o procedimento de digestão por ICP OES e o comparativo para S ASTM D 4294.

#### 4.4 Formação da microemulsão

Foram realizados testes até se obter o procedimento final para a formação da microemulsão utilizado neste trabalho (item 3.4.3).

As amostras foram observadas em microscópio óptico com luz polarizada a fim de se obter o tamanho das gotas. A figura 23 apresenta fotos das microemulsões obtidas pelo microscópio óptico com luz polarizada.

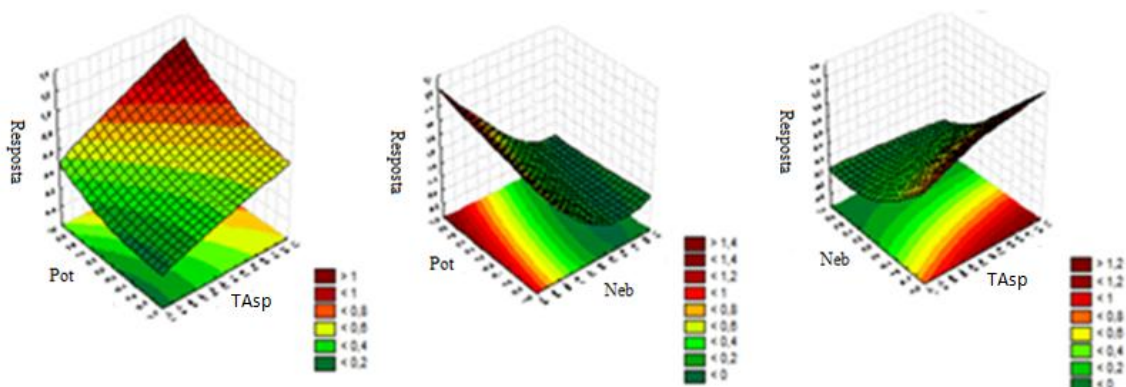


**Figura 23.** Fotos das microemulsões obtidas por microscópio óptico com luz polarizada.

De acordo com a calibração do equipamento é possível calcular o diâmetro de gotas acima de 267 nm, no mínimo. Como não foi possível calcular o tamanho das gotas da amostra, pode-se afirmar que suas gotas estão abaixo deste valor. Portanto as amostras podem ser classificadas como microemulsão devido aos seus agregados estarem na faixa de nanômetros.

##### 4.4.1 Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES

Para a microemulsão foi realizado uma otimização multivariada com três parâmetros aplicando matriz Doehlert e metodologia de superfície de resposta. Os intervalos dos parâmetros estudados foram de 1200 – 1500 W para potência de radiofrequência, 0,4 – 1,0 L min<sup>-1</sup> de vazão do gás nebulizador e 0,8 - 1,2 mL min<sup>-1</sup> para a taxa de aspiração da amostra. As superfícies de respostas geradas indicam melhores resultados em altas potências, baixas vazões de gás nebulizador e altas taxas de aspiração da amostra (Figura 24).



**Figura 24.** Superfícies de resposta para cada parâmetro estudado da microemulsão. (Software: Statistica)

Foram calculados os valores críticos a fim de obter as melhores condições de cada parâmetro, onde foram obtidos 1450 W para potência de radiofrequência, 0,4 L min<sup>-1</sup> para vazão de gás nebulizador e 1,0 mL min<sup>-1</sup> para taxa de aspiração da amostra.

#### 4.4.2 Calibração do método

Visto que os padrões internos Ir e Mo não influenciaram de maneira significativa no sinal analítico dos elementos P e S em outras matrizes (itens 4.3.1 e 4.3.2), os mesmos não foram avaliados na microemulsão.

Desta forma foram escolhidos o Sc e Y para avaliar a presença de padrão interno na microemulsão, estes foram adicionados a todas as soluções em concentração final de 0,100 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos em termos de linearidade e percentagens de recuperações estão apresentados na Tabela 28.

**Tabela 28.** Valores de  $R^2$  e faixas de recuperação (%) obtidos para microemulsão com uso de Sc e Y como padrão interno.

Padrão interno (PI)	$R^2$		Recuperações (%)	
	P	S	P	S
Sem PI	<b>0,9928</b>	<b>0,9998</b>	<b>100 - 108</b>	<b>83 - 106</b>
Sc	0,9889	0,9994	102 - 116	80 - 127
Y	0,9897	0,9996	103 - 119	109 - 157

Foi adotado para o procedimento análise apenas a equiparação de matriz da curva analítica, visto que o padrão interno não apresentou melhoras em termos de linearidade e percentual de recuperação para a determinação dos analitos.

#### 4.4.3 Parâmetros de desempenho

A Tabela 29 apresenta os valores dos parâmetros de desempenho (LOD, LOQ, BEC e linearidade) obtidos para o procedimento por formação de microemulsão.

**Tabela 29.** Parâmetros de desempenho para a microemulsão

Elementos	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg Kg <sup>-1</sup> )	BEC (mg L <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>P</b>	0,02	6,6	0,1	0,9997
<b>S</b>	2,5	940	5,8	0,9927

Os LOD obtidos para a microemulsão são maiores do que os obtidos para digestão (item 4.3.4). Este fato pode estar relacionado à carga orgânica da microemulsão ocasionando um maior sinal de fundo e conseqüentemente um BEC superior aos dos digeridos. No entanto os valores de LOD e LOQ na microemulsão são ainda adequados para a determinação de P e S nos petróleos estudados.

#### 4.4.4 Avaliação da exatidão

A fim de avaliar a exatidão do método para determinação de P e S pelo preparo das amostras de petróleo por microemulsão foi realizado o mesmo estudo para a digestão (item 4.3.5) e os resultados estão apresentados na tabela 30.

**Tabela 30.** Estudo de exatidão utilizando percentual de recuperação para P e material de referência (Nist 1634.c) para S.

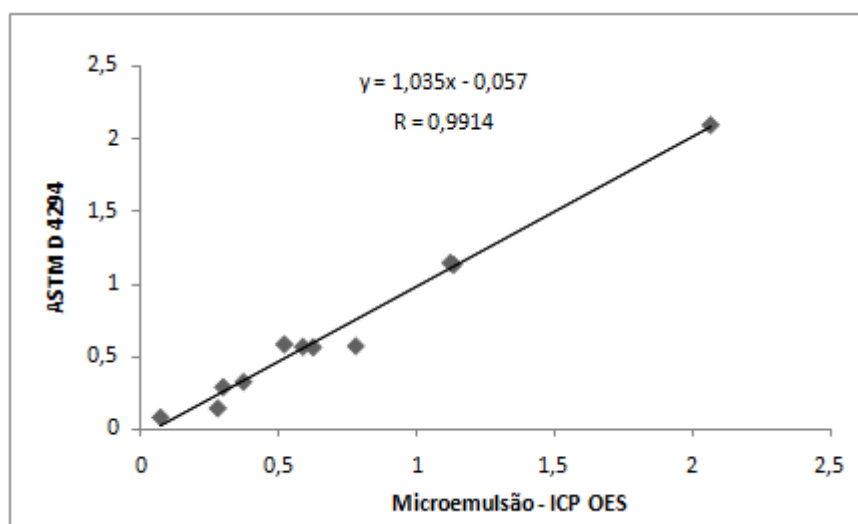
Amostra	Fósforo		Enxofre		
	(mg Kg <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	ICP OES (%m/m)	Material de referência* (%m/m)	ASTM D 4294 (% m/m)
PET1	48,63 ± 0,45	--	0,5206 ± 0,0014	--	0,5845 ± 0,0011
PET2	49,67 ± 0,93	--	0,5882 ± 0,0003	--	0,5674 ± 0,0006
PET3	48,39 ± 1,25	--	0,6250 ± 0,0005	--	0,5635 ± 0,0005
PET4	48,33 ± 1,12	94	0,2790 ± 0,0004	--	0,1421 ± 0,0005
PET5	48,87 ± 0,73	95	0,7803 ± 0,0001	--	0,5724 ± 0,0005
PET6	25,17 ± 0,25	--	0,2990 ± 0,0004	--	0,2887 ± 0,0006
PET7	21,92 ± 0,15	--	1,1354 ± 0,0015	--	1,1342 ± 0,0050
PET8	20,75 ± 0,78	--	1,1238 ± 0,0011	--	1,1471 ± 0,0006
PET9	17,97 ± 1,02	97	0,0719 ± 0,0001	--	0,0791 ± 0,0001
PET10	16,58 ± 0,40	105	0,3727 ± 0,0004	--	0,3249 ± 0,0006
Nist 1634.c	--	98	2,0684 ± 0,0025	2,0	2,1435 ± 0,0004

Para o P percentagens de recuperação na faixa de 94 – 105% indicam boa exatidão do procedimento.

Para o enxofre foi realizado a adição de padrão em apenas três amostra (PET 7, PET 9 e PET 10) obtendo recuperações entre 105 – 109%. Além da boa recuperação obtida para este analito verificou-se através do teste t de Student ( $p$ -valor = 0.05) que não há diferença significativa entre o valor informado do material de referência e o valor obtido no procedimento da microemulsão, indicando boa exatidão para o elemento em questão.

Os resultados obtidos por ICP OES e ASTM D 4294 foram analisados estatisticamente através do *Microsoft Excel 2007*. A avaliação foi realizada pelo teste t de Student pareado com 95 % como nível de confiança. Os resultados obtidos indicam que não há diferença significativa entre as médias do procedimento da microemulsão e ASTM D 4294, mais um indício da boa exatidão para S. Foram avaliados também a linearidade entre os valores ( $R^2$ ) e a correlação entre eles (R) obtendo para ambos valores acima de 0,9 indicando linearidade e alta correlação entre os valores.

O gráfico de correlação entre os resultados obtidos pelos dois procedimentos indicou resultados concordantes ao nível de confiança de 95% (Figura 25).



**Figura 25.** Gráfico de correlação entre o procedimento de formação de microemulsão por ICP OES e o comparativo para S ASTM D 4294.

#### 4.5 Comparação entre os procedimentos de preparo de amostra

Comparando-se as concentrações de P encontradas pela digestão e pela microemulsão (Tabela 31), observam-se menores teores no procedimento de digestão que pode ter sido provocado por perda de voláteis devido aos desprendimentos de gases. Embora a digestão tenha gerado boas recuperações do padrão orgânico, a espécie de P neste padrão pode ser menos volátil que as espécies de P presentes no petróleo, o que justificaria a boa recuperação do procedimento de digestão (90 – 98%).

**Tabela 31.** Comparação entre os procedimentos de preparo de amostra propostos.

Amostras	P		S		Proc. Comparativo para o S
	Digerido	Microemulsão	Digerido	Microemulsão	
	ICP OES (mg Kg <sup>-1</sup> )	ICP OES (mg Kg <sup>-1</sup> )	ICP OES (% m/m)	ICP OES (%m/m)	ASTM D 4294 (% m/m)
<b>PET6</b>	24,97 ± 0,75	25,17 ± 0,25	0,2485 ± 0,0009	0,2990 ± 0,0004	0,2887 ± 0,0006
<b>PET7</b>	16,74 ± 0,47	21,92 ± 0,15	0,9075 ± 0,0064	1,1354 ± 0,0015	1,1342 ± 0,0005
<b>PET8</b>	11,68 ± 1,06	20,75 ± 0,78	1,0400 ± 0,0010	1,1238 ± 0,0011	1,1471 ± 0,0006
<b>PET9</b>	13,56 ± 0,35	17,97 ± 1,02	0,0628 ± 0,0014	0,0719 ± 0,0001	0,0791 ± 0,0001
<b>PET10</b>	11,01 ± 0,28	16,58 ± 0,40	0,2744 ± 0,0012	0,3727 ± 0,0004	0,3249 ± 0,0006
<b>Nist 1634.c</b>	--	--	1,9443 ± 0,0017	2,0684 ± 0,0025	2,1435 ± 0,0004

O mesmo ocorre para enxofre (Tabela 31), uma vez que são conhecidas suas formas voláteis que são produzidas durante a oxidação da matriz orgânica e pela diversidade de compostos contendo este elemento a perda de enxofre no procedimento de digestão pode ter ocorrido por desprendimentos de gases. Porém, as espécies de enxofre do padrão orgânico provavelmente são menos voláteis, o que possivelmente gerou boas recuperações do procedimento de digestão para este elemento (100 – 105). Já na microemulsão por não ocorrer aquecimento das amostras as perdas são minimizadas.

## 5. CONCLUSÕES

A extração a quente com solventes orgânicos não apresentou ser eficiente para a extração dos elementos P e S de amostras de petróleo, provavelmente por estes elementos estarem na fase orgânica, devido aos seus compostos orgânicos, principalmente o enxofre, presente nas cadeias de hidrocarbonetos como heteroátomo.

O procedimento por digestão ácida assistida por micro-ondas apresentou bons parâmetros de desempenho, porém ao se comparar com a espectroscopia de fluorescência de raios-x com energia dispersiva observa-se que possivelmente ocorreu perdas durante o processo de digestão devido às concentrações inferiores obtidas.

O terceiro procedimento de preparo de amostra, formação de microemulsão, apresentou boa exatidão para os elementos P e S através da técnica comparativa, percentual de recuperação e através da análise do material de referência, para o enxofre. Além dos bons resultados obtidos e da determinação total dos elementos, por meio deste procedimento de preparo de amostra as perdas são minimizadas em comparação da digestão assistida por micro-ondas por não ocorrer formação de voláteis durante seu preparo. Outro ponto atrativo para a formação de microemulsão decorre de seu baixo custo e sua alta frequência analítica.

Portanto, dentre os procedimentos de preparo de amostras de petróleo estudados destaca-se por seu baixo custo, fácil preparo e boa exatidão, a microemulsão pode ser utilizada em laboratórios de rotina para a determinação total de P e S por ICP OES.

## 6. REFERÊNCIAS

1. FARIAS, R. F. de. Introdução à Química do petróleo. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2008, 2-25p.
2. SZKLO, A. S.; ULLER, V.C. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 2ª edição. Rio de Janeiro: Interciência, 2008, 8-52p.
3. THOMAS, J. E. et al. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2ª edição. Rio de Janeiro: Interciência, 2004, 13-28p.
4. GAUTO, M. A. Petróleo S.A.: Exploração, produção, refino e derivados. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2011, 5-15p.
5. SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. 1ª Ed. New Jersey: Editora Wiley-Interscience, 2002.
6. NIZIO, K. D.; HARYNUK, J. J. Analysis of alkyl phosphates in petroleum samples by comprehensive two-dimensional gas chromatography with nitrogen phosphorus detection and post-column Deans switching. *Journal of Chromatography A*, **1252**, 171–176, 2012.
7. PEREIRA, J. S. F. DIEHL, L. O.; DUARTE, F. A.; SANTOS, M. F.P.; GUIMARÃES R. C. L.; DRESSLER, V. L.; FLORES, É. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. *Spectrochimica Acta Part B*, **64**, 554–558, 2009.
8. FORTUNY, M.; DANTAS, A. L. R.; DARIVA, C., EGUES, S. M. S.; FERREIRA, A.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Quim. Nova*, **31**, 1553-1561, 2008.
9. PEREIRA, J. S. F.; MORAES, D. P.; ANTES, F. G.; DIEHL, L. O.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; FONSECA, T. C. O.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. *Microchem. Journal*, **96**, 4–11, 2010.
10. OZCAN, M.; AKMAN, S. Determination of Cu, Co and Pb in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using aqueous standard addition in gasoline–ethanol–water three-component system. *Spectrochimica Acta Part B*, **60**, 399-402, 2005.

11. KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S. dos; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. D.; FERREIRA, S. L. C. Cor ASTM: um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de petróleos residuais de fritura. *Talanta*, **73**, 1–11, 2007.
12. SOUZA, R. M.; MELIANDE, A. L. S.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergent less microemulsions. *Microchem. Journal*, **82**, p.137-141, 2006.
13. FAHIM, M.; AL-SAHHAF, T.; ELKILANI, A. Fundamentals of Petroleum Refining. 1ª Ed. Oxford: Elsevier, 2010. 16, 17 p.
14. RIAZI, M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. Kuwait: American Society for Testing and Materials International, 2005.
15. ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Identificação e Distribuição dos Principais Grupos de Compostos Presentes nos Petróleo Brasileiros Boletim Técnico Petrobras, **45**, 21-25, 2002.
16. OLIVEIRA, R. C. G. Novo conceito de dessalgação de petróleo para centrais de tratamento. *Bol. Téc. PETROBRAS*, **43**, 111-119, 2000.
17. ALVES L.; MESQUITA E. & GÍRIO F. Dessulfurização Bacteriana de Combustíveis Fósseis. Boletim de Biotecnologia, **62**, 1999.
18. ROCHA, A. A.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P. DA. Determinação de fósforo orgânico em águas de produção petrolífera por ICP- AES e ICP-MS após pré-concentração em coluna de sílica-c18. *Quím. nova*, **21**, 584 – 589, 1998.
19. KANEKO, T.; YOSHIDA, H.; SUZUKI S. The determination by gas chromatography with atomic emission detection of total sulfur in fuels used as forensic evidence. *Forensic Science International*, **177**, 112–119, 2008.
20. SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO M. de F. B. DE; BEZERRA, M. A.; FREIRE, A. S. Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions. *Spectrochimica Acta Part B*, **63**, 800–804, 2008.

21. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4294-10, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, 2010.
22. MÜLLER, A. L. H.; PICOLOTOA, R. S.; MELLOA, P. de A.; FERRÃO, M. F., SANTOS M. DE F. P. dos; GUIMARÃES, R. C. L.; MÜLLER, E. I.; FLORESA, E. M. M. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. *Spectrochimica Acta Part A*, **89**, 82–87, 2012.
23. MORAIS, V. S. **Implantação de Metodologia para Determinação de Enxofre Total em Petróleo e Derivados no LABPETRO-UFES**. Monografia, Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008. P 11-22 e 33-47.
24. AMAIS, R. S.; DONATI, G. D.; NÓBREGA, J. A. Sulfur determination in fuels by ICP OES and ICP-MS to meet increasingly stricter legislation requirements. *Spectroscopy*, **29**, 24 – 33, 2014.
25. BENZO, Z.; MURILLO, M.; MARCANO, E.; GOMEZA C.; GARABOTO A.; ESPINOZA, A. Determination of Phosphorus in Edible Oils by Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry and Oil-in-Water Emulsion of Sample Introduction. *JAOCS*, **77**, 997-1000, 2000.
26. CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J. dos; ARAUJO, R. G.O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. *Microchem. Journal*, **96**, 71–76, 2010.
27. OROZCO, F. D. A.; KOVACHEV, N.; PASTOR, M. Á. A.; DOMINI, C. E.; BAND, B. S. F.; HERNÁNDEZ, A. C. Analysis of metals and phosphorus in biodiesel B100 from different feedstock using a Flow Blurring multinebulizer in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry *Analytica Chimica Acta* , **827**, 15–21, 2014.
28. CHAVES, E. S.; LOOS-VOLLEBREGT, M.T.C. de; CURTIUS, A.J., VANHAECKE, F. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution. *Spectrochimica Acta Part B*, **66**, 733–739, 2011.
29. NUNES, A. M.; SOUSA, R. A. de, SILVA, C. S. da; PEIXOTO, R. R. A.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; CADORE, S. Fast determination of Fe, Mg,

- Mn, P and Zn in meat samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after alkaline solubilization. *J. of Food Composition and Analysis*, **32**, 1–5, 2013.
30. GÁSQUEZ, J. A.; DELIMA, E.; OLSINA R. A.; MARTINEZ, L. D.; GUARDIA, M. L. A fast method for apatite selective leaching from granitic rocks followed through rare earth elements and phosphorus determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, **67**, 824-828, 2005.
31. NÖLTE, J. ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide. Willey-VCH: Weinheim, 2003, p. 267.
32. GINÉ, M. F. Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). Piracicaba, São Paulo: Editora CENA, 1998. p 20 – 69.
33. BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Copyright 1997 by The Perkin-Elmer Corporation. Pag 23 – 65.
34. HOU, X.; JONES, B. T. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. Forest University, Winston-Salem, USA Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, 2000.
35. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Tradução da 8ª Ed. norte-americana. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2008. 796–813; 992–993 p.
36. PETRY, C. F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
37. VANINI, G. **Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo usando ICP OES: desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**. Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.
38. BARBOUR, R. **Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de uma metalurgia de cobre**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.
39. SOUZA, J. R.; SANTOS, E. F.; DUYCK, C. B.; SAINT'PIERRE, T. D. Comparison of parallel flow and concentric micronebulizers for elemental determination in lubricant oil, residual fuel oil and biodiesel by Inductively

- Coupled Plasma Optical Emission. *Spectrochim. Acta Part B*, **66**, 356–361, 2011.
40. SANTOS, E. J. dos; HERRMANN, A. B.; CHAVES, E. S.; VECHIATTO, W. W. D.; SCHOEMBERGER, A. C.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. *Journal of Analytical*, **22**, 1300–1303, 2007.
41. SOUZA, R.M.; MATHIAS, B.M.; SCARMINIO, I.S.; SILVEIRA, C.L.P; AUCÉLIO, R.Q. Comparison between two samples emulsification procedures for determination of Mo, Cr, V and Ti in diesel and fuel oil by ICP-OES along with factorial design. *Microchem. Journal*, **153**, 219-225, 2006.
42. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C.L.P; SZATAMARI, P. Trace element determination in crude oil and fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. *Spectrochimica Acta Part B*, **57**, 1979 -1990, 2002.
43. BOTTO, R. I.; ZHU, J. Use of na ultrasonic nebulizer with membrane desolvation for analysis of volatil solvents by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytica Atomic Spectrimetry*, **9**, 905-912, 1994.
44. SOUZA, R. M.; MELIANDE, A. L. S.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergent less microemulsions. *Microchem. Journal*, **82**, 137-141, 2006.
45. BRANDÃO, G. P.; CAMPOS, R. C.; LUNA, A. S.; CASTRO, E. V. R.; JESUS, H. C. Determination of arsenic in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion médium for sample stabilization. *Analtical Bioanalytical Chemistry*, **385**, 1562 – 1569, 2006.
46. DUYCK, C. B. **Determinação de elementos traço em petróleo bruto e suas frações por USN-ICP-MS de soluções orgânicas visando aplicações geoquímicas**. Tese de doutorado em Química. Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio Janeiro, 2011, p 203.
47. BOORN, A. W.; BROWNER, R.F. Effectes of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission espectrometry. *Analytical Chemistry*, **54**, 1402-1410, 1992.

48. CAMPBELL, M.B.; KANERT, G.A. High-pressure microwave digestion for the determination of arsenic, antimony, selenium and mercury in oily wastes. *Analyst*, **117**, 121-124, 1992.
49. HUANG, S. J.; JIANG, S. J. Determination of Zn, Cd and Pb in vegetable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **16**, 664-668, 2001.
50. SOZCAN, M.; AKMAN, S. Determination of Cu, Co and Pb in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using aqueous standard addition in gasoline–ethanol–water three-component system. *Spectrochimica Acta Part B*, **60**, 399-402, 2005.
51. AUCÉLIO, R.Q.; CURTIUS, A.J., OLIVEIRA, E. Comparative study of electrothermal atomic absorption spectrometric methods for the determination of silver in used lubricating oils. *Analyst*, **125**, 1673-1679, 2000.
52. TURUNEN, M.; PERANIEMI, S.; AHLGREN, M.; WESTERHOLM, H. Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic absorption spectrometry after acid digestion. *Analytica Chimica Acta*, **311**, 85-91, 1995.
53. AKINLUA, A.; TORTO, N.; AJAYI, T. R. Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fuel*, **87**, 1469-1477, 2008.
54. LYRA, F. H. **Espectrometria de absorção atômica como ferramenta analítica para determinação de elementos traços em biodiesel.** Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.
55. AMORIM, F.A.C.; WELZ, B.; COSTA, A.C.S.; LEPRI, F.G.; VALE, M.G.R.; FERREIRA, S.L.C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum product using atomic spectrometric techniques. *Talanta*, **72**, 349-359, 2007.
56. VALE, M.G.R.; DAMIN, I.C.F.; KLASSEN, A.; SILVA, M.M.; WELZ, B.; SILVA, A.F.G.; LEPRI, F.G.; BORGES, D.L.G.; HEITMANN, U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line- source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchem. Journal*, **77**, 131-140, 2004.
57. BURGUERA, J. L.; DE SALAGER, R. A.; BURGUERA, M.; SALAGER, J. L. RÓNDON, C. CARRERO, O.; GALLIGNANI, M. BRUTETTO, M. R. BRICENO,

- M. On-line emulsification by eletrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **15**, 549-555, 2000.
58. CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J. dos; ARAUJO, R. G.O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. *Microchem. Journal*, **96**, 71–76, 2010.
59. MENDONÇA, C. R. B. **Desenvolvimento de metodologias para análise direta de petróleo vegetais empregando microemulsões de água em petróleo e meios não aquosos**. Tese de doutorado. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 29 – 40, 2005.
60. TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quim. Nova*, **29**, 344-346, 2006.
61. BARROS-NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2ª Ed. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 1-3, 111, 132, 133, 245, 251, 302, 401 p.
62. BREITKREITZ, M. C.; DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Edidático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. *Quim. Nova.*, **37**, 564, 2014.
63. NOMNGONGO, P. N.; NGILA, J. C. Multivariate optimization of dual-bed solid phase extraction for preconcentration of Ag, Al, As and Cr in gasoline prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination. *Fuel*, **139**, 285–291, 2015.
64. FERREIRA, S. L. C.; QUEIROZ, A. S.; FERNANDES, M. S.; SANTOS, H. C. Application of factorial designs and Doehlert matrix in optimization of experimental variables associated with the preconcentration and determination of vanadium and copper in seawater by inductively couple plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B.*, **57**, 1939–1950, 2002.
65. 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.

66. SANTOS, W. P. C.; CASTRO, J. T.; BEZERRA, M. A.; FERNANDES, A. P.; FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A. Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES. *Microchem. Journal*, **91**, 153–158, 2009.
67. TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; DOS SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; DA SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C.. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchem. Journal*, **92**, 58–67, 2009.
68. MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. dos S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R. de. Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. *Quím. Nova*, **33**, 607-612, 2010.
69. HEILMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUNANN, K. G. Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion. *Analytical and bioanalytical chemistry*, **380**, 190-197, 2004.
70. DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; MERMET, J. Effect of operating conditions on excitation temperature and electron number density in axially-viewed ICP-OES with introduction of vapours or aerosols. *J. of Analytical Atomic Spectrometry*, **12**, 281-286, 1997.
71. CANCIA, R. V.. **Estudo da distribuição de enxofre em frações destiladas de petróleo e análise multivariada das frações. Dissertação de mestrado.** Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010
72. NIST 1634c. Trace Elements in Fuel Oil. 2002, p. 2.
73. Association of Official Analytical Chemists, Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, in *Official Methods of Analysis of AOAC International*, ed. W. Horwitz, 2002.
74. PIMENTEL, M. F.; de BARROS NETO, B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. *Quim. Nova*, **19**, 270, 271, 1996.

75. FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; DA SILVA, E. G. P.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; DE ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C. S. F.; NETO, B. B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic system. *J. Chromatogr. A.*, **1158**, 2–14, 2007.
76. DENNAUD, J.; HOWES, A.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 101–112, 2001.
77. ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. The effect of sodium on analyte ionic line intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 495–502, 1997.
78. DALMASCHIO, G. P. **Caracterização de Compostos Polares no Petróleo por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e Exatidão – ESI(±)-FT-ICR MS**. Dissertação de mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.