

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

**Determinação de Elementos Traço em Petróleos e em Águas
de Produção por Espectrometria de Absorção Atômica**

Helen Moura Pessoa Brandão

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2012**

Helen Moura Pessoa Brandão

Determinação de Elementos Traço em Petróleos e em Águas de Produção por Espectrometria de Absorção Atômica

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 Análise de elementos traço e Química Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima

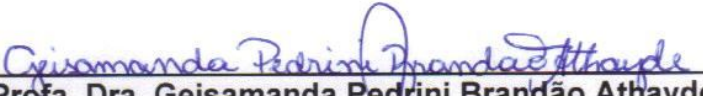
**VITÓRIA
2012**

Determinação de Elementos Traço em Petróleos e em Águas de Produção por Espectrometria de Absorção Atômica


Helen Moura Pessoa Brandão

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 12/04/2012 por:



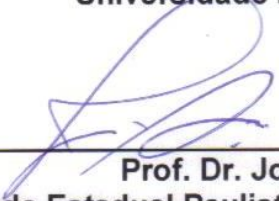
Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora



Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-orientadora



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



Prof. Dr. Jose Anchieta Gomes Neto
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Abril de 2012

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

Brandão, Helen Moura Pessoa, 1981-
B817d Determinação de elementos traço em petróleos e em águas
de produção por espectrometria de absorção atômica / Helen
Moura Pessoa Brandão. – 2012.
101 f. : il.

Orientadora: Geisamanda Pedrini Brandão Athayde.
Coorientadora: Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Petróleo. 2. Elementos traço. I. Athayde, Geisamanda
Pedrini Brandão. II. Carneiro, Maria Tereza Weitzel Dias. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Ao Prof. Dr. Reinaldo Calixto de Campos (*in memoriam*),
por toda contribuição fornecida a este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder paciência, sabedoria e saúde, para seguir todo este percurso.

Aos meus pais, Noelza e José, pelo carinho, amor e educação.

Às minhas irmãs Keila e Quézia, por serem meus verdadeiros incentivos.

Ao meu querido marido Kleyton pelo carinho, amor e por estar sempre ao meu lado.

À minha querida tia Luzia, pelo carinho e por ser um anjo em minha vida.

À minha orientadora Geisamanda, pela orientação, carinho, paciência, compreensão e confiança.

À minha co-orientadora Maria Tereza, por toda contribuição dada a este trabalho, pelo carinho e amizade.

Ao Prof. Dr. Eustáquio Vinícius, por me conceder a chance de fazer parte da sua equipe e por fazer parte da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. José Anchieta por fazer parte da banca examinadora.

Ao programa de pós-graduação da UFES, ao LABPETRO, a PETROBRAS, a ANP e a CAPES por fornecerem o apoio financeiro.

À Prof^a. Dr^a. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre e a sua equipe do Laboratório de ICP-MS e ICP OES da PUC-Rio, pelas análises realizadas.

Aos alunos de iniciação científica, Eduardo e Luiza, pela contribuição fornecida a este trabalho e pela amizade.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho, em especial: Fernanda, Luciana, Samantha, Janaina, Natália, Suzy, Maristela, Verônica, Roberta, Júlia, Arthur, Rafael, Karla, Carlão, Daniel, Cristina, Vinícius Celante, Vinícius Mansur, Letícia, Julinha, Renata, Lindamara, Emanuele, Manuela, Majorie, Guilherme, Murilo e a todos os estagiários do LABPETRO-DQUI/UFES, por tornarem a minha vida mais agradável.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para execução deste trabalho.

“Renda-se, como eu me rendi.
Mergulhe no que você não
conhece como eu mergulhei. Não
se preocupe em entender, viver
ultrapassa qualquer
entendimento.”

Clarice Lispector

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de procedimentos utilizando as técnicas de espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) e a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) para determinação de elementos traço em petróleo e em água de produção. Ca, Mg e Sr foram determinados em petróleo e em água de produção por F AAS enquanto que o Ba e o Cr foram determinados em petróleo por GF AAS. Ca, Mg, Sr e Ba foram determinados em petróleo (13 a 38°API) após estabilização dos analitos por formação de emulsão. Para a determinação de Cr em amostras de petróleo (8 a 38° API), três procedimentos foram desenvolvidos e comparados: diluição com tolueno, formação de emulsão e amostragem direta. Para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção, as amostras foram diluídas em HNO₃ 0,2% v/v.

As determinações de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr em petróleo foram realizadas utilizando curvas analíticas com padrões aquosos como método de calibração, sendo que para a determinação de Cr pelo procedimento de diluição com tolueno foi utilizado o padrão organometálico. A precisão e a exatidão dos procedimentos desenvolvidos foram verificadas através de estudos de recuperação, análise de um material certificado de referência (NIST 1085b) e comparação com outros procedimentos. Os valores de recuperação situaram-se entre 96 e 104% para os procedimentos desenvolvidos e os resultados para o material certificado de referência foram concordantes com os valores obtidos para Ca, Mg, Ba e Cr. Todos os procedimentos apresentaram boa linearidade ($R^2 > 0,997$) e os limites de detecção obtidos, na amostra, foram: 0,54 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ca; 0,089 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Mg; 0,10 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Sr; 40 ng g^{-1} para Ba; 0,73 ng g^{-1} para Cr com amostragem direta; 1,9 ng g^{-1} para Cr com diluição da amostra com tolueno e 2,8 ng g^{-1} para Cr com formação de emulsão. Assim, verificou-se que os procedimentos desenvolvidos foram adequados para as determinações de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr nas amostras de petróleo. No entanto, os resultados para Cr indicam que a diluição da amostra com tolueno não é recomendado para amostras com grau API abaixo de 15.

As determinações de Ca, Mg e Sr em água de produção foram realizadas utilizando curvas analíticas aquosas para a calibração dos procedimentos. Os limites de detecção obtidos nas amostras foram: 87,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Ca, 128 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Mg e 7,61 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Sr. Para verificar a exatidão dos procedimentos desenvolvidos, foram realizados estudos de recuperação e comparação com os procedimentos ASTM D 511-08, para Ca e Mg, e ASTM D 3352-08, para Sr. Bons resultados foram obtidos para o teste de recuperação (94 a 111%) e para comparação entre os procedimentos desenvolvidos e os procedimentos comparativos (teste-t pareado, $p < 0,05$). Desta forma, a determinação de Ca, Mg e Sr em amostras de água de produção por F AAS após diluição das amostras com HNO₃ 0,2% v/v, mostrou-se adequada.

Palavras-chave: Petróleo. Água de produção. Elementos traço. F AAS. GF AAS.

ABSTRACT

In this work, the development of procedures for the determination of trace elements in crude oil and produced water samples, using flame atomic absorption spectrometry (F AAS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) were presented. Ca, Mg and Sr were determined in crude oil and produced water samples by F AAS, while Ba and Cr were determined in crude oil samples by GF AAS. Ca, Mg, Sr and Ba were determined in crude oil samples (13-38°API) after the analyte stabilization by emulsion formation, and for the determination of Cr in crude oil samples (8-38° API) three pre-treatment procedures were developed and compared: dilution with toluene, emulsion formation and direct sampling. The determination of Ca, Mg and Sr in produced water were realized using samples diluted with 0.2% v/v HNO₃.

The determinations were carried out using analytical curves with aqueous standards as calibration method, and for Cr determination after dilution with toluene it was used organometallic standard. The precision and accuracy of the developed procedures were verified by recovery tests, analysis of a standard reference material (NIST 1085b) and the comparison with other procedures. The recovery values were among 96 and 104% for the developed procedures and results obtained for Ca, Mg, Ba and Cr in the certified reference material were concordant with reference values. All procedures showed good linearity ($R^2 > 0.997$) and the limits of detection (LOD) in the sample were: 0.54 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Ca, 0.089 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Mg, 0.10 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Sr, 40 ng g^{-1} for Ba, 0.73 ng g^{-1} for Cr (direct sampling), 1.9 ng g^{-1} for Cr (the sample dilution with toluene) and 2.8 ng g^{-1} for Cr (the emulsion formation). Thus, it was verified that the developed procedures are suitable for determination of Ca, Mg, Sr, Ba and Cr in crude oil samples. However, the results indicated that the Cr for toluene dilution is not recommended for samples with API grade of less than 15.

The measurements in produced water samples were performed using analytical curves with aqueous standards as calibration method. The LOD obtained in the samples were 87.1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for Ca, 128 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for Mg and 7.61 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for Sr. The accuracy verification was performed by recovery tests and by comparison of the results with those obtained by ASTM methods, ASTM D 511-08 for Ca and Mg, and ASTM D 3352-08 for Sr. Good recovery values (94-111%) were obtained and the results between proposed procedures and ASTM methods agreed with each other (paired t-test, $p < 0.05$). Thus, the determination of Ca, Mg and Sr in the produced water samples by F AAS after dilution with 0.2% v/v HNO₃ showed an adequate procedure.

Keywords: Crude oil. Produced water. Trace elements. F AAS. GF AAS.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar típica do petróleo.....	15
Tabela 2. Parâmetros instrumentais utilizados nos procedimentos desenvolvidos para a determinação de Ca, Mg e Sr em petróleo e em água de produção.	33
Tabela 3. Parâmetros instrumentais utilizados nos procedimentos desenvolvidos para a determinação de Ba e Cr.	35
Tabela 4. Condições operacionais utilizadas no ICP OES.....	35
Tabela 5. Linhas analíticas e desempenho instrumental no ICP OES.	35
Tabela 6. Sensibilidade analítica para determinação de Ca, Mg e Sr por F AAS, em função da composição da chama e da composição do supressor de ionização, agente liberador ou tampão espectroscópico.....	48
Tabela 7. Parâmetros Instrumentais otimizados para a determinação de Ca, Mg e Sr em petróleo por F AAS.	49
Tabela 8. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas e das curvas de adição de analito contendo Ca, Mg ou Sr.	50
Tabela 9. Figuras analíticas de mérito para determinação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo.....	51
Tabela 10. Determinação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo, pelos procedimentos desenvolvidos e pelo procedimento padrão ASTM D 7691-11.....	53
Tabela 11. Determinação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo, pelos procedimentos desenvolvidos e pelo procedimento padrão ASTM D 7691-11 no Laboratório de ICP-MS e ICP OES da PUC-Rio.....	54
Tabela 12. Teste de recuperação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo.	55
Tabela 13. Concentração de Ca e Mg no CRM NIST 1085b.	56
Tabela 14. Concentração de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo.....	56
Tabela 15. Variáveis e valores de correlação obtidos nas amostras de petróleo.....	57
Tabela 16. Estudo de modificadores: sinal analítico do Ba em diferentes meios sem e com a utilização de modificadores químicos.....	59
Tabela 17. Programa de temperatura de forno otimizado para a determinação de Ba em petróleo por GF AAS.....	60

Tabela 18. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas contendo Ba, nas formas inorgânica ou orgânica e da curva de adição de analito.....	61
Tabela 19. Determinação de Ba em amostras de petróleo pelo procedimento desenvolvido e pelo procedimento padrão ASTM D 7691-11.	63
Tabela 20. Teste de recuperação de Ba em amostras de petróleo.....	64
Tabela 21. Concentração de Ba no CRM NIST 1085b.	64
Tabela 22. Concentração de Ba em amostras de petróleo.	64
Tabela 23. Variáveis e valores de correlação obtidos nas amostras de petróleo.....	65
Tabela 24. Programa de temperatura para a determinação de Cr em petróleo por DS-GF AAS.	66
Tabela 25. Estudo de modificadores: soluções analíticas contendo Cr inorgânico ou Cr orgânico e duas amostras de petróleo (petróleo X e petróleo Y).	67
Tabela 26. Variáveis estudadas e seus níveis, para a otimização das temperaturas de pirólise e de atomização, para determinação de Cr em petróleo por DS-GF AAS.....	68
Tabela 27. Valores críticos (ótimos) dos fatores para a determinação de Cr em petróleo obtidos pelo planejamento composto central.....	68
Tabela 28. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas contendo Cr, nas formas inorgânica ou orgânica, e da curva de adição de analito, utilizando o procedimento de amostragem direta.	69
Tabela 29. Programa de temperatura de forno para a determinação de Cr em petróleo por GF AAS, após a diluição das amostras com tolueno.	70
Tabela 30. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas contendo Cr e da curva de adição de analito, utilizando o procedimento de diluição da amostra com solvente orgânico.....	71
Tabela 31. Programa de temperatura de forno para a determinação de Cr em petróleo por GF AAS, após formação de emulsão.....	73
Tabela 32. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas contendo e da curva de adição de analito, utilizando o procedimento de formação de emulsão.....	73
Tabela 33. Determinação de Cr em amostras de petróleo pelos procedimentos desenvolvidos e pelo procedimento comparativo e os valores, certificado e obtido, para o CRM NIST 1085b....	75
Tabela 34. Teste de recuperação de Cr em amostras de petróleo.	76

Tabela 35. Sensibilidade analítica para determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção por F AAS em função da composição da chama e da composição do supressor de ionização e agente liberador.....	78
Tabela 36. Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção por F AAS.	80
Tabela 37. Figuras analíticas de mérito para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção por F AAS.	81
Tabela 38. Teste de recuperação de Ca, Mg e Sr em amostras de água de produção.....	82
Tabela 39. Concentração de Ca, Mg e Sr em amostras de água de produção obtidas pelos procedimentos desenvolvidos e pelos procedimentos padrão ASTM D 511-08 e ASTM D 3352-08.	83
Tabela 40. Variáveis e valores de correlação obtidos nas amostras de água de produção.	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema de introdução da amostra e atomização na F AAS.	21
Figura 2. (a) Corte longitudinal de um atomizador de forno de grafite. (b) A plataforma de L'vov e sua posição no forno de grafite.	22
Figura 3. Esquema da montagem da tocha e espiral de indução.	24
Figura 4. Espectrômetro de absorção atômica em chama ZEE nit 700 (Analytik Jena).	32
Figura 5. Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite ZEE nit 700 (Analytik Jena), com acessório de líquidos MPE 60.	34
Figura 6. Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite ZEE nit 700 (Analytik Jena), com acessório de amostragem direta SSA 600.	34
Figura 7. Estabilidade relativa de cada um dos elementos em estudo (Ca, Mg, Sr, Ba e Cr) em amostras de petróleo emulsionadas	47
Figura 8. Tocha do ICP OES com formação de depósito de carbono.	53
Figura 9. Otimização das temperaturas de pirólise e atomização em uma amostra de petróleo (Petróleo A) emulsionada.	60

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS - Espectrometria de absorção atômica (Atomic absorption spectrometry)

API - American Petroleum Institute

ASTM - American Society for Testing and Materials

CE - Eletroforese capilar (Capillary electrophoresis)

CRM - Material de referência certificado (Certified reference material)

DS-GF AAS - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta (Direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry)

ET AAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (Electrothermal atomic absorption spectrometry)

F AAS - Espectrometria de absorção atômica em chama (Flame atomic absorption spectrometry)

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (Graphite furnace atomic absorption spectrometry)

HR-CS GF AAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma mass spectrometry)

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

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)

MIC - Combustão iniciada por microondas (Microwave-induced combustion)

NIST - National Institute of Standards and Technologies

PUC-Rio - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Petróleo.....	14
1.1.1. Elementos traço no petróleo	16
1.1.1.1. Ca, Mg, Ba e Sr no petróleo	17
1.1.1.2. Cr no petróleo.....	17
1.2. Água de produção	18
1.2.1. Elementos traço na água de produção	19
1.2.1.1. Ca, Mg e Sr na água de produção.....	19
1.3. Técnicas instrumentais para determinação de elementos traço.....	20
1.3.1. Espectrometria de absorção atômica em chama	21
1.3.2. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite	22
1.3.3. Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	23
1.4. Determinação de elementos traço em petróleo e em água de produção	25
1.4.1. Determinação de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr em petróleo.....	25
1.4.2. Determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção	27
1.5. Pré-tratamento da amostra para determinação de elementos traço	27
1.5.1. Pré-tratamento de amostras de petróleo.....	27
1.5.2. Pré-tratamento de amostras de água de produção.....	30
2. OBJETIVO GERAL	31
2.1. Objetivos específicos.....	31
3. METODOLOGIA	32
3.1. Instrumentação.....	32
3.1.1. Determinação de Ca, Mg e Sr por F AAS	32
3.1.2. Determinação de Ba e Cr por GF AAS	33
3.1.3. Determinação de Ca, Mg, Sr e Ba por ICP OES (procedimento comparativo).....	35
3.2. Materiais e reagentes.....	36
3.2.1. Determinação de Ca, Mg e Sr por F AAS	36
3.2.2. Determinação de Ba e Cr por GF AAS	37
3.3. Amostras.....	39
3.4. Procedimentos para a determinação de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr em petróleo.....	39

3.4.1.	Procedimentos desenvolvidos	39
3.4.1.1.	Formação das emulsões para determinação de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr	39
3.4.1.2.	Determinação direta de Cr em petróleo	40
3.4.1.3.	Determinação de Cr em petróleo com diluição das amostras	40
3.4.2.	Procedimentos comparativos.....	41
3.4.2.1.	Método ASTM D 7691-11: Determinação de Ca, Mg, Sr e Ba em petróleo por ICP OES	41
3.4.2.2.	Procedimento comparativo para a determinação de Cr em petróleo.....	41
3.5.	Procedimentos para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção	42
3.5.1.	Procedimentos desenvolvidos	42
3.5.2.	Procedimentos comparativos.....	42
3.5.2.1.	Método ASTM D 511-08 (Teste B): Determinação de cálcio e magnésio em água	42
3.5.2.2.	Método ASTM D 3352-08: Determinação de Sr em água salobra, água do mar e salmouras.....	43
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1.	Formação de emulsão para determinação de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr em petróleo	44
4.1.1.	Estabilidade.....	46
4.2.	Determinação de Ca, Mg e Sr em petróleo por F AAS	47
4.2.1.	Uso de supressor de ionização e/ou agente liberador	47
4.2.2.	Otimização dos parâmetros operacionais	48
4.2.3.	Método de Calibração.....	49
4.2.4.	Performance analítica.....	51
4.2.5.	Exatidão	52
4.3.	Determinação de Ba em petróleo por GF AAS	58
4.3.1.	Modificador químico.....	58
4.3.2.	Otimização do programa de temperatura do forno.....	59
4.3.3.	Método de Calibração.....	61
4.3.4.	Performance analítica.....	62
4.3.5.	Exatidão	62
4.4.	Determinação de Cr em petróleo.....	65
4.4.1.	Determinação direta de Cr em petróleo por DS-GF AAS	65
4.4.1.1.	Modificador químico.....	66
4.4.1.2.	Otimização do programa de temperatura do forno.....	67

4.4.1.3.	Método de Calibração.....	68
4.4.1.4.	Performance analítica.....	69
4.4.2.	Determinação de Cr em petróleo com diluição das amostras	70
4.4.2.1.	Otimização do programa de temperatura do forno.....	70
4.4.2.2.	Método de Calibração.....	71
4.4.2.3.	Performance analítica.....	72
4.4.3.	Determinação de Cr em petróleo após formação de emulsão.....	72
4.4.3.1.	Otimização do programa de temperatura do forno.....	72
4.4.3.2.	Método de Calibração.....	73
4.4.3.3.	Performance analítica.....	74
4.4.4.	Exatidão e comparação dos procedimentos para determinação de Cr	74
4.5.	Determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção.....	77
4.5.1.	Uso de supressor de ionização ou agente liberador	77
4.5.2.	Otimização dos parâmetros operacionais	80
4.5.3.	Método de Calibração.....	80
4.5.4.	Performance analítica.....	81
4.5.5.	Exatidão	81
5.	CONCLUSÕES.....	85
6.	REFERÊNCIAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

O aumento da produção de petróleo implica na procura por novos campos de exploração, que podem apresentar diferentes características de formação. As diferentes características relacionadas à formação geológica do petróleo requerem pesquisas relacionadas às análises químicas de caracterização e quantificação mais direcionadas a estes tipos de petróleo.

Há um interesse especial em caracterizar amostras de petróleo originadas dos reservatórios carbonáticos, pois cerca de 50% do petróleo produzido no mundo provém deste tipo de rocha.¹ Visto que, as rochas carbonáticas são constituídas principalmente por calcários e dolomitas, altos teores de Ca e Mg geralmente estão presentes nestes petróleos.^{2,3} Estão presentes também, porém em menores quantidades, Ba e Sr, sendo importante a quantificação destes elementos, devido a formação de incrustações nos equipamentos utilizados para a extração do petróleo.⁴⁻⁶

Outro elemento importante de se quantificar no petróleo é o Cr, visto que sua presença pode fornecer, junto a outros elementos, informações sobre a origem do petróleo.⁷⁻¹¹ Além disso, o Cr pode causar sérios impactos ambientais, principalmente devido ao seu potencial tóxico e a possibilidade de sua liberação no meio ambiente por derramamentos de petróleo, descarte inapropriado de efluentes do processo de refino ou queima de combustíveis derivados.¹²⁻¹⁴ O Cr pode também, dificultar a degradação do petróleo no meio ambiente e causar corrosão em fornos e caldeiras durante a destilação do petróleo e no transporte dos produtos obtidos após a destilação.^{15,16}

Além dos problemas citados, a presença de elementos traço no petróleo, como cálcio, magnésio, bário, estrôncio e cromo, podem causar envenenamento dos catalisadores, levar a reações indesejadas durante o processo de refino e influenciar na estabilidade dos derivados do petróleo.¹⁷⁻²¹

A grande quantidade de resíduos gerados na indústria petrolífera também merece destaque, sendo a água de produção o resíduo gerado em maior volume.^{5,6,22} A água de produção é gerada, durante a exploração ou tratamento primário do petróleo como a desidratação e a dessalinização. A água de produção é normalmente composta pela água de formação, pela água injetada e por fluidos de perfuração. Em geral, as

amostras de água de produção são altamente salinas e contém grande quantidade de Ca, Mg, Sr, Ba e Fe. Os elementos como, Ca, Mg, Sr e Ba são fortes formadores de incrustações nas tubulações, causando obstruções, que podem reduzir a produção de petróleo e causar enormes prejuízos à sua extração. Sendo assim, a concentração destes elementos precisa ser conhecida para uma aplicação adequada das águas de produção, bem como para verificar o potencial poluidor de sua reutilização ou descarte.⁴⁻⁶

Assim, a presença de elementos traço em petróleo e em água de produção acima de certas concentrações é um problema substancial em relação à sua utilização e suas quantificações são essenciais.

1.1. Petróleo

A maioria das teorias estabelece a formação do petróleo a partir da deposição de matéria orgânica, geralmente de origem marinha, associada a sedimentos inorgânicos em condições termodinâmicas propícias. A qualidade do petróleo é determinada pelos processos de formação, que variam em função das características de cada reservatório.^{20,23}

O petróleo, no estado líquido, é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, de cheiro característico e de coloração variando desde o incolor até o preto, passando por verde e marrom.²⁴

Os principais constituintes do petróleo são os hidrocarbonetos, sendo que os teores de carbono e hidrogênio no petróleo somam mais de 90%. Além disso, pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais também estão presentes.^{20,23-30} Por estas combinações de elementos e hidrocarbonetos, os petróleos podem compor diferentes colorações, densidades, viscosidades, entre outros.^{20,23} Uma composição elementar típica do petróleo está apresentada na Tabela 1.³⁰

Tabela 1. Composição elementar típica do petróleo.

Elemento	Faixa de concentração (%)
Carbono	83 – 87
Hidrogênio	10 – 14
Enxofre	0,05 – 6,0
Nitrogênio	0,1 – 0,2
Oxigênio	0,05 – 0,2
Metais	Traços (< 0,1)

As diferentes propriedades físico-químicas do petróleo, como a densidade, são determinadas por suas classes de hidrocarbonetos constituintes e suas proporções. Desta forma os petróleos são classificados, em termos de *leves* ou *pesados*, de acordo com seu grau API. O grau API, criado pelo *American Petroleum Institute*, é uma forma de expressar a densidade do petróleo, através de um índice adimensional. Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será seu grau API, ou mais pesado será o petróleo, como mostra a expressão na Equação 1, onde $d (60/60)$ é a densidade da amostra a 60° F, em relação à densidade da água a 60° F (densidade relativa).^{28,31,32}

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d (60/60)} - 131,5 \quad (1)$$

De acordo com o *American Petroleum Institute*, petróleos com grau API superior a 31,1 são leves; 22,3 a 31,1, médios; 22,3 a 10° API, pesados e grau API inferior a 10, extra-pesados.²⁸

O petróleo produzido no Brasil é composto por 23 correntes predominantes, desde o petróleo pesado Fazenda Belém (12,7° API) ao petróleo leve Urucu (46,8° API). O peso médio do petróleo produzido no Brasil é de 24,6° API, que é um petróleo médio de acordo com a classificação do *American Petroleum Institute*.²⁸ Devido a

variedade de petróleos com diferentes graus API, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias adequadas a esta imensa gama de petróleos.

1.1.1. Elementos traço no petróleo

Apesar de o petróleo ser constituído majoritariamente por hidrocarbonetos, encontra-se presente também, um grande número de compostos inorgânicos em concentrações traço, podendo variar na faixa de ng g^{-1} até $\mu\text{g g}^{-1}$. Dentre os elementos traço contidos no petróleo, os mais abundantes são sódio, cálcio, magnésio, alumínio, ferro, vanádio e níquel. Os elementos traço estão presentes tanto como sais inorgânicos, a exemplo dos cloretos de sódio e magnésio, quanto na forma de compostos organometálicos, tais como o níquel e vanádio que são encontrados em estruturas porfirínicas.^{23,25,30,33}

O conteúdo e a concentração de elementos traço no petróleo são de grande interesse, devido ao seu potencial de contaminação do meio ambiente e de interferência no processo de extração e refino. Além disso, a presença de elementos traço, pode causar a corrosão das caldeiras, envenenamento dos catalisadores para o processo de refino, levar a reações indesejadas durante este processo, além de influenciar na estabilidade dos derivados do petróleo obtidos.¹⁷⁻²¹

Outro problema associado a presença de elementos traço no petróleo é a formação de incrustações. Estas podem ocorrer durante o processo de extração do petróleo. As incrustações são um grande problema para a indústria petrolífera, pois podem causar obstrução parcial ou total dos dutos e afetar no rendimento da produção, consequentemente aumentando o custo. Estas incrustações são, em sua maioria, formadas por depósitos de sais inorgânicos, como os sais contendo Ca, Mg, Sr e Ba.⁴⁻⁶

Os elementos traço que estão contidos no petróleo podem entrar no ambiente através da combustão dos produtos de refino ou por derramamentos acidentais. A maioria dos processos de remediação dos derramamentos de petróleo são direcionados à limpeza e degradação dos constituintes orgânicos, entretanto os elementos traço podem permanecer no meio ambiente por um período de tempo indefinido.^{25,30} A presença de elementos traço como Cr, Mo, Ni e V podem fornecer

informações sobre a origem do petróleo e dessa forma auxiliar no rastreamento destes derramamentos não identificados.⁷⁻¹¹

1.1.1.1. Ca, Mg, Ba e Sr no petróleo

Ca, Mg, Ba e Sr, podem ser incorporados ao petróleo durante o processo de formação ou na exploração do petróleo, quando são adicionados fluídos de perfuração. Estes elementos além de causar envenenamento dos catalisadores e levar a reações indesejadas durante o processo de refino,¹⁷⁻²¹ podem provocar incrustações nos dutos, tubos de aço, válvulas, bombas e outros equipamentos utilizados na exploração do petróleo.⁴⁻⁶

As incrustações mais comuns são as provocadas pela formação de sulfatos de bário e estrôncio e pelos carbonatos de cálcio e magnésio, sendo as incrustações de sulfato de bário as de maior resistência à remoção química e mecânica, devido a sua maior insolubilidade.^{4,6} As incrustações por sulfato ocorrem por precipitação, devido à mistura da água do mar, rica em sulfato, com o petróleo e/ou com a água de formação, contendo os íons de bário e estrôncio. Já os carbonatos são precipitados principalmente devido às mudanças na temperatura, pressão e pH, que alteram o ponto de saturação do meio.^{4,5}

Além dos problemas citados, os sais de cloreto de cálcio e magnésio são responsáveis pela estabilização da água emulsionada no petróleo e pelo processo de corrosão resultante da formação de ácido clorídrico no processamento do petróleo.³³

1.1.1.2. Cr no petróleo

O cromo é um elemento relativamente comum que possui grande toxicidade. A origem do Cr no petróleo é principalmente a formação do petróleo, porém pode também haver agregação durante o procedimento de extração, transporte e armazenamento.¹³

O conteúdo de Cr no petróleo, mesmo em pequenas quantidades (ng g^{-1}), é de grande interesse devido seu alto potencial de contaminação do meio ambiente.¹²⁻¹⁴ Além disso, o Cr pode interferir no processamento do petróleo, contribuir na

estabilização da água emulsionada no petróleo, dificultar a sua degradação no meio ambiente, causar corrosão em fornos e caldeiras durante a destilação do petróleo e no transporte dos produtos obtidos após a destilação.^{15,16}

O Cr pode também fornecer informações sobre a localização geográfica de onde o petróleo foi extraído, podendo contribuir para o rastreamento de derramamentos não identificados de petróleo.⁷⁻¹¹ As concentrações de Mo e Cr^{7,10} e as concentrações de V e Cr,^{8,9,11} fornecem, juntas, informação sobre a origem do petróleo.

1.2. Água de produção

A extração de petróleo em plataformas offshore (plataformas localizadas no mar), exige altos volumes de água para a recuperação secundária do petróleo. Essa água é utilizada para manter a pressão dentro do reservatório e permitir uma maior recuperação do petróleo. Como consequência, grandes quantidades de efluentes são gerados devido à mistura da água injetada com a água originalmente presente no reservatório. Essas águas, geralmente chamadas de águas de produção, têm composição complexa apresentando substâncias orgânicas e inorgânicas. Quando obtida a partir de operações offshore essas águas apresentam também, alta salinidade.²²

O volume de água de produção de um reservatório de petróleo pode exceder em dez vezes o volume de hidrocarbonetos produzidos. Devido a isso, diversos fatores devem ser considerados para o gerenciamento deste efluente, entre eles, o volume da água de produção, o seu conteúdo salino, a presença de óleo residual e de produtos químicos.^{34,35}

Devido à descoberta de novos campos de exploração de petróleo no Brasil, as companhias petrolíferas são levadas a explorar reservas de alto custo e alto risco ambiental. Sendo, portanto imprescindível o conhecimento da constituição química da água de produção, além da compreensão do problema de incrustação de sais inorgânicos a partir da água de produção, para assim evitar perdas de produção.⁵

1.2.1. Elementos traço na água de produção

O conhecimento do conteúdo de elementos traço na água de produção é fundamental para a caracterização do reservatório, pois as variações da sua composição química podem indicar a extensão do reservatório ou da região ligada a um aquífero sob um campo. Como a composição das águas de produção é variável entre diferentes formações, ou até mesmo entre diferentes poços da mesma formação, é indispensável o seu conhecimento para um bom desempenho da produção.³⁵

As águas de produção, geralmente, são muito salinas e podem conter Ca, Mg, Sr, Ba, Pb, Zn, Fe, CO₂, H₂S, sulfetos, hidrocarbonetos, entre outros. Assim, o conhecimento de sua composição química é de grande importância para o seu correto tratamento para o descarte ou reutilização.^{5,6}

Além dos altos volumes dos resíduos gerados ser um desafio para a indústria petrolífera no que tange ao seu correto descarte, as incrustações tem contribuído de forma substancial para o aumento do custo e a diminuição da produção.^{5,6}

1.2.1.1. Ca, Mg e Sr na água de produção

A maioria das incrustações são causadas pelo depósito de sais insolúveis, como os carbonatos de cálcio e magnésio e os sulfatos de estrôncio e bário, sendo necessário o monitoramento do conteúdo destes elementos traço para a prevenção da formação de incrustações nos equipamentos utilizados para a extração do petróleo.^{5,6}

As incrustações inorgânicas são geralmente formadas pela incompatibilidade da água de formação (com elevadas concentrações dos íons Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺) e a água injetada, normalmente contendo altos teores de íons sulfato. As obstruções formadas podem reduzir substancialmente a produção de petróleo e causar enormes prejuízos para indústria petrolífera,^{4,5,6} sendo portanto, importante a quantificação destes elementos na água de produção.

1.3. Técnicas instrumentais para determinação de elementos traço

A presença de elementos traço em petróleo e em água de produção acima de certas concentrações é um problema substancial em relação à sua utilização, sendo necessário o uso de procedimentos sensíveis, precisos e exatos para a determinação destes elementos.

As técnicas instrumentais que empregam a espectrometria atômica são muito utilizadas para determinação de elementos traço em petróleo e em água de produção, pois alcançam tais requisitos.^{20,22,36-40}

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES - Inductively coupled plasma optical emission spectrometry) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS - Inductively coupled plasma mass spectrometry) estão sendo muito utilizadas para este fim, devido ao seu caráter multielementar e aos seus baixos limites de detecção.²⁰ Apesar dessas vantagens, dificuldades em trabalhar com substâncias orgânicas são reportadas, geralmente necessitando de condições ou acessórios especiais.^{16,27,37,41,42} Além disso, estas técnicas apresentam um custo de manutenção relativamente alto devido ao elevado consumo de argônio, nem sempre justificando o seu emprego quando tão somente um pequeno grupo de elementos deve ser determinado. Por outro lado, neste e em outros casos, a espectrometria de absorção atômica (AAS - Atomic absorption spectrometry), pode ser uma boa opção.

A espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS - Flame atomic absorption spectrometry) é uma técnica frequentemente utilizada para a determinação de certos elementos em matrizes orgânicas, devido seu baixo custo e sua simplicidade.^{38,43} No entanto, quando é necessária uma maior sensibilidade, a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS - Graphite furnace atomic absorption spectrometry) deve ser utilizada.

A GF AAS é menos afetada pelos constituintes orgânicos da matriz do que as técnicas com plasma indutivamente acoplado, devido à remoção destes constituintes na etapa da pirólise, além de possuir uma maior sensibilidade.^{41,44,45} Apesar disso, é uma

As desvantagens dessa técnica incluem o alto consumo de amostra e alguns tipos de interferências. Dentre estas interferências, uma interferência física bastante comum é a proveniente de variações na viscosidade ou tensão superficial da solução. Esta interferência influi na velocidade de aspiração para a chama, interferindo na quantidade de analito na chama. Esse problema pode ser minimizado com a utilização de: padronização interna; amostras mais diluídas; mantendo-se sempre a mesma viscosidade das soluções analíticas e das amostras ou pela utilização de curvas de adição de analito. Dentre as interferências químicas, pode ocorrer a formação de complexos refratários, e neste caso o uso de agentes liberadores são requeridos. Pode ocorrer também, a interferência de ionização, sendo utilizado supressores de ionização para minimizar este tipo de interferência.^{56,57}

1.3.2. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

Os atomizadores eletrotérmicos que utilizam forno de grafite (Figura 2) possuem as vantagens de uma alta sensibilidade, de empregar pequenos volumes de amostra, e sofrer uma mínima interferência de matriz.⁵⁶ Sendo muito empregado para determinação de elementos traço em diversas matrizes.^{13,16,22,36,37,41,42,44,45,58-66}

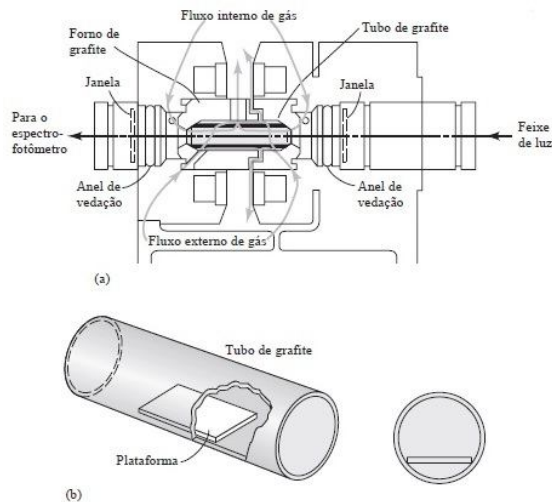


Figura 2. (a) Corte longitudinal de um atomizador de forno de grafite. (b) A plataforma de L'vov e sua posição no forno de grafite.

No processo da GF AAS, um pequeno volume ou massa da amostra é injetado no interior do tubo de grafite através de um orifício, com auxílio de uma micropipeta ou de um amostrador automático. Após isto, a amostra é submetida a um programa de aquecimento, que consiste de três etapas principais: secagem, pirólise e atomização. Durante estas etapas, o analito presente na amostra é separado da matriz e dissociado em átomos gasosos no estado fundamental.^{56,57}

Dentre as desvantagens desta técnica está o tempo de análise e o custo dos fornos de grafite.

Uma boa alternativa para a determinação de elementos traço em diversas matrizes sólidas ou viscosas por GF AAS é a análise direta sem a necessidade de realizar pré-tratamento da amostra, utilizando o acessório de amostragem direta (DS-GF AAS - Direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry). Dentre as vantagens da amostragem direta estão: o baixo risco de perdas e contaminação, o alto poder de detecção devido a não necessidade de diluição da amostra e a utilização de pequena quantidade da amostra. Além disso, este procedimento colabora com a *Química Verde*, uma vez que não se faz necessário o uso de reagentes ou solventes tóxicos e se reduz ou elimina os resíduos associados a este procedimento. Entretanto dentre as desvantagens estão, a possível imprecisão dos resultados devido à heterogeneidade das amostras, caso a amostra não seja líquida ou viscosa, requerendo assim, um amplo número de determinações ou procedimentos de homogeneização.^{24,25}

1.3.3. Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A técnica de ICP OES vem sendo utilizada no Brasil desde 1976.⁶⁷ Esta técnica foi muito bem sucedida em função da sua capacidade multielementar e vem sendo utilizada para determinação de elementos traço em diversos tipos de amostras.^{27,60,68}

A técnica de ICP OES utiliza o plasma como fonte de excitação e de ionização. O plasma é um gás ionizado neutro, normalmente o argônio, que tem o mesmo número de íons e elétrons, em um campo magnético oscilante gerado e mantido por uma fonte de alta frequência (Figura 3). O plasma alcança temperatura de até 10000 K. A alta

temperatura atingida leva a uma vaporização completa do analito e uma alta eficiência de atomização e excitação/ionização.⁶⁷

As altas temperaturas obtidas com o plasma tornam a eficiência de atomização bastante alta. Existindo assim, menos interferências químicas com relação as chamas de combustão. Além disso, a atomização ocorre em um ambiente quimicamente inerte, diferentemente das chamas, nas quais o ambiente é altamente reativo. Outras vantagens são que a temperatura transversal do plasma é relativamente uniforme e que esta técnica apresenta um caminho óptico estreito, o que minimiza a autoabsorção, fornecendo assim uma maior faixa linear de trabalho. Entretanto, uma desvantagem significativa das técnicas com plasma indutivamente acoplado é que elas não são muito tolerantes a solventes orgânicos, formando depósitos de carbono no tubo de quartzo e no injetor, o que leva à contaminação entre as amostras e a instabilidade do sinal.⁵⁶ Além disso, o alto consumo de argônio eleva muito o custo da análise.

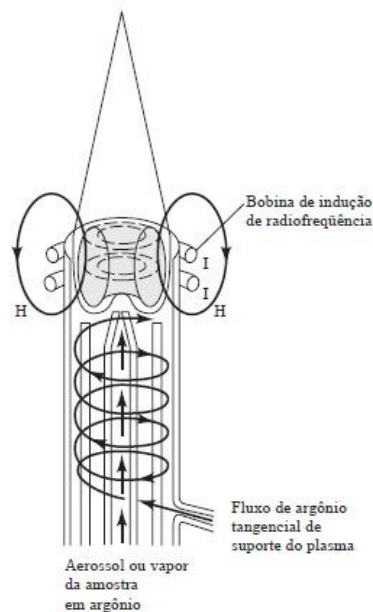


Figura 3. Esquema da montagem da tocha e espiral de indução.

Outra técnica com plasma indutivamente acoplado que vem sendo utilizada para determinação de elementos traço é a técnica de ICP-MS. Esta técnica possui as

vantagens de ser multielementar e alcançar baixos limites de detecção.^{69,70} Entretanto apesar dessas vantagens, o seu custo ainda é relativamente alto e assim como na técnica de ICP OES, a introdução de amostras com elevada carga orgânica no plasma é problemática. Dentre os principais problemas relacionados à introdução de amostras orgânicas, está a deposição de carbono nos cones, o que pode afetar a eficiência de transporte dos íons.⁷¹

1.4. Determinação de elementos traço em petróleo e em água de produção

1.4.1. Determinação de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr em petróleo

A determinação de Ca, Mg, Ba, Sr e Cr em diversas matrizes por técnicas espectrométricas é descrita em vários trabalhos.^{13,22,38,49,50,52-55,58-62,64,65,68,72} Porém, para a determinação destes elementos em amostras de petróleo poucos trabalhos são encontrados.^{16,21, 27,37,51,63,69,73,74}

Alguns trabalhos utilizam as técnicas com plasma indutivamente acoplado, como as técnicas de ICP OES e ICP-MS. No trabalho de Souza *et al.* (2006)²⁷ o Cr, entre outros elementos, é determinado por ICP OES, após formação de microemulsão. Já, no trabalho de Duyck *et al.* (2002)²¹ as amostras de petróleo foram diluídas em tolueno e Ba e Sr, entre outros elementos, foram determinados por ICP-MS utilizando a nebulização ultrassônica. Pereira *et al.* (2010)⁶⁹ determinaram Ca, Mg, Ba, Sr e Cr, junto com outros elementos, também por ICP-MS, após as amostras serem submetidas a uma combustão iniciada por microondas (MIC – Microwave-induced combustion). Entretanto essas técnicas não são muito tolerantes a matrizes orgânicas, como já citado anteriormente no item 1.3.3, sendo necessário o uso do gás oxigênio para diminuir a formação de carbono e evitar o entupimento do injetor e a formação de depósitos de carbono no tubo de quartzo. Por esse motivo, alguns trabalhos, como o de Pereira *et al.* (2010)⁶⁹, buscam a decomposição da matriz para facilitar o uso dessas técnicas. Além disso, a utilização de diluição da amostra, como utilizada no trabalho de Duyck *et al.* (2002)²¹, não é muito recomendada devido ao alto risco de perda do analito por adsorção nas paredes do frasco e a formação de microemulsão como a utilizada no

trabalho de Souza *et al.* (2006)²⁷ pode não ser aplicada para petróleos com baixos valores de grau API. Vale ressaltar que, apesar dessas técnicas serem multielementares, elas possuem um alto custo associado ao alto consumo de gás argônio, utilizado para formar o plasma.

As técnicas de espectrometria de absorção atômica, também são abordadas no que se refere à determinação de elementos traço no petróleo. Apesar da maioria dos espectrômetros de absorção atômica apresentar o caráter monoelementar, estas técnicas são menos suscetíveis a entupimentos e possuem menor custo, se comparado as técnicas com plasma indutivamente acoplado. No trabalho desenvolvido por Dittert *et al.* (2009)¹⁶ as amostras de petróleo foram analisadas de forma direta sem pré-tratamento e Cr foi determinado simultaneamente com o Fe por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GF AAS - High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry). Turunen *et al.* (1995)³⁷ determinaram Cr, entre outros elementos, por GF AAS após a digestão da amostra com os ácidos nítrico e sulfúrico, e Udoh, Thomas e Ekanem (1992)⁷⁴ determinaram Ca e Mg, entre outros elementos, por F AAS em amostras de petróleo após calcinação em mufla a 500° C com ácido p-xileno sulfônico. Esses procedimentos^{37,74} que utilizaram pré-tratamento da amostra para eliminação da matriz orgânica são trabalhosos e com alto risco de perda ou contaminação do analito. Stigter *et al.* (2000)⁶³ determinaram Cr, entre outros elementos, por GF AAS após diluição da amostra com tolueno e ácido acético. Além de se conhecer o risco de perda de analito ao se utilizar diluição com solventes orgânicos, essa mistura não é aplicável aos petróleos médios e pesados. Já Platteau e Carrillo (1995)⁵¹ determinaram Mg, entre outros elementos, utilizando F AAS, e Burguera *et al.* (2003)⁷³ determinaram Cr em amostras de petróleo por espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET AAS - Eletrothermal atomic absorption spectrometry) após a formação de emulsão. Apesar da emulsão ser considerada uma ótima alternativa como pré-tratamento de amostras de petróleo, estes trabalhos^{51,73} não apresentam as propriedades das amostras utilizadas e podem não ser adequados para petróleos com uma ampla faixa de grau API.

1.4.2. Determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção

A importância da determinação de elementos traço em água de produção é inquestionável, porém poucos trabalhos são encontrados em literatura.^{22,46,75,76}

Alguns trabalhos determinam elementos traço em água de produção por AAS devido à sua matriz complexa (contendo compostos orgânicos e alto teor de sais), sendo necessária a decomposição dessa matriz. No trabalho de Oliveira, Santelli e Casella (2008)²² Cr foi determinado em amostras de água de produção por ET AAS, utilizando-se Pd e HF como modificadores químicos e diluição da amostra com água. Yang *et al.* (2009)⁴⁶ determinaram Li em água de produção por F AAS, utilizando uma alta diluição da amostra para diminuir as interferências. Enquanto que, Dórea *et al.* (2007)⁷⁵ determinaram Pb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Cl, K e Na por F AAS após extração com solvente orgânico.

Outra alternativa encontrada pelos autores⁷⁶ para determinação de elementos traço em água de produção é a aplicação da técnica de eletroforese capilar (CE - Capillary electrophoresis) que é uma técnica de separação baseada nas diferenças de mobilidade dos analitos quando submetidos à ação de um campo elétrico. No trabalho de Tangen, Lund e Frederiksen (1997)⁷⁶ as amostras de água de produção foram filtradas e diluídas com água deionizada, após isto Na, K, Ca e Mg foram determinados utilizando a CE com detecção indireta por UV.

Devido à escassez de trabalhos que determinam Ca, Mg e Sr em água de produção, faz-se necessário o desenvolvimento de procedimentos precisos e exatos para determinação destes elementos traço.

1.5. Pré-tratamento da amostra para determinação de elementos traço

1.5.1. Pré-tratamento de amostras de petróleo

O pré-tratamento de amostras de petróleo tem como objetivo, converter a amostra a uma forma mais adequada ao instrumento a ser utilizado, possibilitando o emprego de uma calibração simples e eficiente.⁷⁷

Devido à complexidade da matriz do petróleo vários tipos de pré-tratamentos são propostos, para posterior determinação de Ca, Mg, Ba, Sr e Cr.^{16,21,27,37,51,63,69,73}

A diluição do petróleo com solventes orgânicos oferece rapidez e simplicidade; entretanto, a toxicidade destes solventes é um entrave ao seu uso. Além disso, a baixa estabilidade do analito verificada na solução obtida após a diluição e a necessidade de calibração com soluções padrão organometálicas, que são mais caras que as soluções padrão inorgânicas e nem sempre disponíveis no laboratório, inviabilizam a sua aplicação. Os trabalhos de Duyck *et al.* (2002)²¹ e Stigter *et al.* (2000)⁶³ utilizam este tipo de preparo para determinar Ba, Sr e Cr, entre outros elementos, em amostras de petróleo. Sendo que, Duyck *et al.* (2002)²¹ utiliza a diluição das amostras em tolueno, para após isto, determinar Ba e Sr, entre outros elementos, por ICP-MS. Já Stigter *et al.* (2000)⁶³ propõe o uso concomitante de tolueno e ácido acético para diluição das amostras, sendo este último (ácido acético) utilizado para diminuir a perda do analito por adsorção e, posteriormente determina Cr, entre outros elementos, por GF AAS.

Outra alternativa para simplificar a matriz do petróleo é a digestão. O trabalho de Turunen *et al.* (1995)³⁷ utiliza a digestão ácida com o ácido nítrico e o ácido sulfúrico, para posteriormente determinar o Cr, entre outros elementos, por GF AAS. Já Pereira *et al.* (2010)⁶⁹ utilizam a MIC para, após isto, determinar Ca, Mg, Ba, Sr e Cr, dentre outros elementos, por ICP-MS. Entretanto a digestão ácida e a digestão assistida por microondas, consomem tempo, estão sujeitas à perda do analito, contaminação da amostra, e ainda requerem o uso de reagentes corrosivos e perigosos. A MIC mesmo sendo mais eficiente e rápida do que as técnicas de mineralização convencionais, ainda implica em certa manipulação da amostra, que traz consigo o risco de contaminação e, por utilizar um forno de microondas, o número de frascos por carretel termina por ser o determinante da velocidade de análise para um número grande de amostras.

A formação de emulsão e microemulsão são utilizados por Platteau e Carrillo (1995)⁵¹, Burguera *et al.* (2003)⁷³ e Souza *et al.* (2006)²⁷ para o preparo das amostras. No trabalho de Souza *et al.* (2006)²⁷ o Cr, entre outros elementos, é determinado por ICP OES após a formação de microemulsão. Já no trabalho de Burguera *et al.* (2003)⁷³ e Platteau e Carrillo (1995)⁵¹ a formação de emulsão é utilizada para a determinação de

Mg e Cr, sendo que Burguera *et al.* (2003)⁷³ determinam Cr por ET AAS e Platteau e Carrillo (1995)⁵¹ determinam Mg, entre outros elementos, por F AAS. Estes procedimentos de preparo da amostra podem ser considerados uma boa alternativa para o preparo das amostras de petróleo, pois proporciona maior estabilidade do analito quando comparado à diluição com solventes orgânicos, podem ser utilizadas soluções padrão inorgânicas, e sua preparação não necessita de equipamentos especiais.^{27,70,71} Porém, os trabalhos citados acima não apresentam as características das amostras estudadas e, para que um procedimento tenha ampla aplicabilidade, as emulsões e microemulsões devem ser preparadas de modo que permitam a análise de petróleos com diferentes valores de grau API.

Há também a alternativa de não utilizar nenhum tipo de pré-tratamento da amostra, fazendo a sua determinação direta, como descrito pelo trabalho de Dittert *et al.* (2009)¹⁶ que determinaram Fe e Cr simultaneamente por HR-CS DS-GF AAS. Entretanto a determinação simultânea nem sempre é indicada para análises de matrizes complexas, como o petróleo, visto que busca-se um ponto ótimo para todos os elementos, e este ponto otimizado pode não ser o melhor para cada elemento individualmente. Entretanto o procedimento de amostragem direta, como o utilizado neste trabalho¹⁶, pode apresentar algumas vantagens como, a pequena quantidade de amostra a ser utilizada, a não necessidade de qualquer tipo de pré-tratamento, eliminando assim os riscos de perdas ou contaminação durante esta etapa, diminuindo os custos e tempo de análise e possibilitando menores limites de detecção.²⁵ Apesar dessas vantagens, esse procedimento nem sempre é indicado quando existe uma alta concentração dos elementos, como é o caso do Ca, Mg e Sr no petróleo, sendo necessário o uso da diluição da amostra. Além disso, o Ca e Mg são elementos encontrados naturalmente em abundância no ambiente, e por contaminação cruzada, podem impedir as suas determinações de forma direta com segurança, devido a contaminação das plataformas de grafite utilizadas. Estes procedimentos de amostragem direta também não são indicados para elementos refratários, como o Ba, pois utilizam plataforma no forno de grafite e não alcançam uma alta temperatura de atomização sem um alto comprometimento de seu desgaste.

1.5.2. Pré-tratamento de amostras de água de produção

As amostras de água de produção além de possuírem uma alta salinidade, podem conter uma grande quantidade de compostos orgânicos. Devido a isso, alguns procedimentos de preparo da amostra podem ser utilizados com o intuito de minimizar as interferências geradas por estes compostos.

Uma alternativa para minimizar essas interferências é a compatibilização da matriz da água de produção. No trabalho de Oliveira, Santelli e Casella (2008)²² este procedimento é utilizado para determinação de Cr em água de produção por ET AAS, sendo fornecidas duas formas de calibração do procedimento: a curva de adição de analito e a curva analítica, entretanto caso seja utilizado a curva analítica para a calibração, deve-se prepará-la em solução de NaCl para compatibilização da matriz salina da água de produção.

Outra alternativa é a utilização de altas diluições, como apresentado nos trabalhos de Yang *et al.* (2009)⁴⁶, que determinaram Li em água de produção por F AAS, e Tangen, Lund e Frederiksen (1997)⁷⁶, que determinaram Na, K, Ca e Mg por CE. Entretanto, caso o elemento de interesse esteja presente em pequenas concentrações esta alternativa não será viável.

Pode-se também utilizar a extração com solventes orgânicos, como apresentado por Dórea *et al.* (2007)⁷⁵, que determinaram Pb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Cl, K e Na por F AAS. Entretanto este procedimento é trabalhoso, utiliza solventes orgânicos tóxicos, podendo contribuir para o aumento do risco de perda do analito e contaminação da amostra.

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de procedimentos analíticos para determinação de elementos traço em amostras de petróleo e de água de produção por espectrometria de absorção atômica.

2.1. Objetivos específicos

Desenvolvimento de procedimentos para a determinação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo por F AAS após formação de emulsões.

Desenvolvimento de um procedimento para determinação de Ba em amostras de petróleo por GF AAS após formação de emulsões.

Desenvolvimento de três procedimentos para a determinação de Cr em petróleo por GF AAS: diluição das amostras com tolueno, formação de emulsões e amostragem direta, e posterior comparação entre eles.

Desenvolvimento de procedimentos para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção, retiradas de amostras de petróleo, por F AAS após diluição das amostras com HNO_3 0,2% v/v.

3. METODOLOGIA

3.1. Instrumentação

3.1.1. Determinação de Ca, Mg e Sr por F AAS

As determinações de Ca, Mg e Sr foram realizadas utilizando o espectrômetro de absorção atômica modelo ZEE nit 700 (Analytik Jena, Alemanha) operado no modo de atomização em chama, equipado com lâmpada de Deutério como corretor de fundo (Figura 4) do LABPETRO (Departamento de Química/UFES).

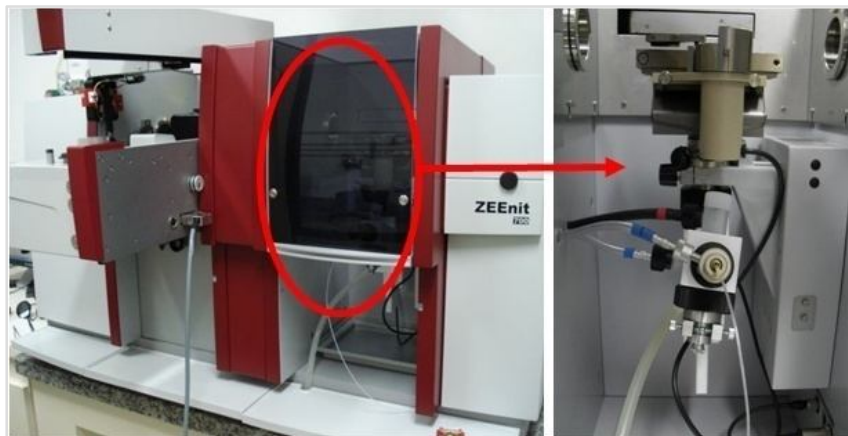


Figura 4. Espectrômetro de absorção atômica em chama ZEE nit 700 (Analytik Jena).

Como fonte de radiação, foram utilizadas lâmpadas de catodo oco (HCL, Analytik Jena, Alemanha) para Ca, Mg e Sr. Foram utilizadas as linhas de ressonância primária para estes analitos estudados e os parâmetros instrumentais como, corrente, fenda e tempo de integração são informados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros instrumentais utilizados nos procedimentos desenvolvidos para a determinação de Ca, Mg e Sr em petróleo e em água de produção.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Corrente (mA)	Fenda (nm)	Tempo de integração (s)
Ca	422,7	4,0	1,2	3
Mg	285,2	2,0	1,2	3
Sr	460,7	5,0	0,5	3

Para determinação de Mg em petróleo e em água de produção e Ca em água de produção foi utilizado o queimador com comprimetrom de 100 mm e o ar comprimido foi utilizado como gás oxidante. Para determinação de Ca em amostras de petróleo e Sr em amostras de petróleo e de água de produção foi utilizado o queimador com comprimento de 50 mm e o óxido nítrico foi utilizado como gás oxidante. Para a determinação de Ca, Mg e Sr nas duas diferentes matrizes, o gás acetileno foi empregado como gás combustível.

3.1.2. Determinação de Ba e Cr por GF AAS

As determinações de Ba e Cr foram realizadas por GF AAS em um Espectrômetro de Absorção Atômica modelo ZEE nit 700 (Analytik Jena, Alemanha), equipado com forno de grafite com aquecimento transversal e correção de fundo por efeito Zeeman (modo 2-campo com intensidade de 1,0 Tesla). Para a determinação de Ba e Cr (procedimento de diluição com tolueno e formação de emulsão) foi utilizado o acessório de líquidos MPE 60 (Figura 5) e fornos de grafite sem plataforma (Analytik Jena, part number 152:525.25).

Para a determinação de Cr por DS-GF AAS, foi utilizado o acessório automático de amostragem direta modelo SSA 600 (Analytik Jena, Alemanha) com microbalança analítica interna, modelo TE214S ($\pm 0,0001\text{g}$, Sartorius, Goettingen, Alemanha) acoplado a este equipamento (Figura 6). Foram utilizadas plataformas em grafite pirolítico (Analytik Jena, part number 152:023.25) especialmente feitas para

amostragem direta que foram inseridas nos fornos de grafite sem orifício de dosagem (Analytik Jena, part number 152:526.25).



Figura 5. Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite ZEE nit 700 (Analytik Jena), com acessório de líquidos MPE 60.



Figura 6. Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite ZEE nit 700 (Analytik Jena), com acessório de amostragem direta SSA 600.

Como fonte de radiação, foram utilizadas lâmpadas de catodo oco (HCL, Analytik Jena, Alemanha) para Ba e Cr. Foram utilizadas as linhas de ressonância primária para estes analitos estudados e os parâmetros instrumentais como, corrente, fenda e tempo de integração são informados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros instrumentais utilizados nos procedimentos desenvolvidos para a determinação de Ba e Cr.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Corrente (mA)	Fenda (nm)	Tempo de integração (s)
Ba	553,6	6,0	0,2	14
Cr*	357,9	3,0	0,8	5
Cr**	357,9	3,0	0,8	10

*Cr por GF AAS (Diluição com tolueno e formação de emulsão)

**Cr por DS-GF AAS (Amostragem direta)

3.1.3. Determinação de Ca, Mg, Sr e Ba por ICP OES (procedimento comparativo)

As determinações de Ca, Mg, Sr e Ba foram realizadas utilizando o espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado modelo DV 7000 (Perkin Elmer, EUA) do Departamento de Química da UFES e no espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado modelo DV 7300 (Perkin Elmer, EUA) do Laboratório de ICP-MS e ICP OES do Departamento de Química da PUC-Rio. As condições utilizadas estão apresentadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Condições operacionais utilizadas no ICP OES.

Potência da RF	Fluxo de Ar (plasma)	Fluxo de Ar (carreador)	Fluxo de Ar (auxiliar)	Taxa de aspiração
1500 W	15 L/min	0,4 L/min	1,0 L/min	0,6 mL/min

Tabela 5. Linhas analíticas e desempenho instrumental no ICP OES.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Estado	Vista
Ca	396,8	II	Axial
Mg	280,3	II	Axial
Sr	407,8	II	Radial
Ba	233,5	II	Axial

3.2. Materiais e reagentes

3.2.1. Determinação de Ca, Mg e Sr por F AAS

Acetileno (99,5%, Air liquide, Rio de Janeiro, Brasil), ar sintético (99,999%, Air liquide, Rio de Janeiro, Brasil) e óxido nitroso (99,5%, Air liquide, Rio de Janeiro, Brasil) foram os gases utilizados para a determinação de Ca, Mg e Sr.

A água utilizada foi destilada e posteriormente deionizada a uma resistividade de 18,2 MΩ cm em um sistema Direct-Q 3 UV Millipore (Bedford, MA, EUA). Ácido nítrico P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi purificado utilizando um destilador de ácidos. Todos os reagentes empregados foram de grau analítico.

As amostras de petróleo foram pesadas e as amostras de água de produção foram medidas, em tubos de polipropileno (Techno Plastic Products AG, Transadingen, Suíça), com capacidade de 15 e 50 mL.

As amostras de petróleo e as curvas analíticas foram preparadas sob a forma de emulsão. Para as curvas analíticas foram empregadas as soluções padrão aquosas monoelementares de Ca e de Mg ($1000 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$, Specsol, São Paulo, Brasil), e de Sr ($1000 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$, SCP Science, Québec, Canada). Para o ajuste da viscosidade e compatibilização da matriz (*matrix matching*) foi utilizado óleo base 20 cSt (Conostan, Houston, USA). Para preparar a emulsão foi utilizado Tolueno 99,5% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), Triton X-100 (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e HNO₃ 0,2% v/v. Como supressores de ionização foram utilizados cloreto de cézio P.A. e cloreto de potássio P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e como agente liberador foi utilizado o lantânio, preparado a partir de uma solução composta por óxido de lantânio P.A (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e HCl 36,5% m/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

As amostras de água de produção foram preparadas por diluição com HNO₃ 0,2% v/v. A curva analítica foi preparada diluindo com HNO₃ 0,2% v/v as soluções padrão aquosas monoelementares de Ca e de Mg ($1000 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$, Specsol, São Paulo, Brasil) e de Sr ($1000 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$, SCP Science, Québec, Canada). Como supressores de ionização foram utilizados cloreto de cézio P.A. e cloreto de potássio P.A. (Vetec, Rio

de Janeiro, Brasil) e como agente liberador foi utilizado o lantânio, preparado a partir de uma solução composta por óxido de lantânio P.A (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e HCl 36,5% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

A balança analítica TE214S Sartorius (Goettingen, Alemanha) com precisão de 0,0001 g foi utilizada para pesagem das amostras e reagentes.

Todos os materiais de vidro e de plástico foram lavados com água, deixados em banho com Extran MA 02 Neutro (Merck, Darmstadt, Alemanha) por 48 h, lavados com água deionizada e colocados em banho de HNO₃ 15% v/v por no mínimo, 24 h. Estes materiais foram novamente lavados com água deionizada e secados, evitando-se qualquer contato com superfícies metálicas. A contaminação foi sempre verificada pelo controle do branco.

Para verificar a exatidão dos procedimentos desenvolvidos, utilizou-se o material certificado de referência (CRM - Certified reference material) NIST 1084b "Wear-Metals in Lubricating Oil" (National Institute of Standards and Technologies, Gaithersburg, MD, EUA).

3.2.2. Determinação de Ba e Cr por GF AAS

Argônio 99,99% (Air Liquide, Rio de Janeiro, Brasil) foi usado como gás de proteção e como gás carreador.

A água utilizada foi destilada e posteriormente deionizada a uma resistividade de 18,2 MΩ cm em um sistema Direct-Q 3 UV Millipore (Bedford, MA, EUA). Ácido nítrico P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi purificado utilizando um destilador de ácidos. Todos os reagentes empregados foram de grau analítico.

Para a determinação de Ba, a curva analítica foi preparada diluindo-se com HNO₃ 0,2% v/v a solução padrão aquosa monoelementar de Ba ($1000 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$, SCP Science, Québec, Canada). Para determinação de Cr, a curva analítica foi preparada em meio emulsionado, utilizando a solução padrão aquosa monoelementar de Cr ($1000 \pm 3 \mu\text{g g}^{-1}$, Specsol, São Paulo, Brasil). Para o procedimento de diluição da amostra de petróleo em tolueno, para determinação de Cr, a curva analítica foi preparada utilizado

o padrão orgânico de Cr ($5000 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$ Conostan, Houston, USA) e Tolueno 99,5% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Para o ajuste da viscosidade e compatibilização da matriz foi utilizado óleo base 20 cSt (Conostan, Houston, USA). Para preparar a emulsão foi utilizado Tolueno 99,5% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), Triton X-100 (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e HNO_3 0,2% v/v. Para evitar a formação de espuma no forno foi utilizado o Etanol 95% (Cromoline, São Paulo, Brazil). Como modificadores químicos foram utilizados a solução modificadora de paládio ($10,00 \pm 0,06 \text{ g L}^{-1}$, Specsol, São Paulo, Brazil), o cloreto de cálcio (Vetec, Rio de Janeiro, Brazil), solução padrão modificadora de matriz de Ca ($10,00 \pm 0,06 \text{ g L}^{-1}$, Specsol, São Paulo, Brazil), e solução padrão modificadora de Mg ($10,00 \pm 0,06 \text{ g L}^{-1}$, Specsol, São Paulo, Brazil). Para o procedimento comparativo para determinação de Cr foram utilizados: Tolueno 99,5% (Vetec, Rio de Janeiro, Brazil) e ácido acético 99,8% (Proquímios, Rio de Janeiro, Brazil).

A balança analítica TE214S Sartorius (Alemanha) com precisão de 0,0001 g foi utilizada para pesagem das amostras e reagentes.

As amostras de petróleo foram pesadas em tubos de polipropileno (Techno Plastic Products AG, Transadingen, Suíça), com capacidade de 15 e 50 mL.

Todos os materiais de vidro e de plástico foram lavados com água, deixados em banho com Extran MA 02 Neutro (Merck, Darmstadt, Germany) por 48 h, rinsados com água deionizada e colocados em banho de HNO_3 15% por no mínimo, 24 h. Estes materiais foram novamente rinsados com água deionizada e secados, evitando-se qualquer contato com superfícies metálicas. A contaminação foi sempre checada pelo controle do branco.

Para verificar a exatidão dos procedimentos desenvolvidos, utilizou-se o CRM NIST 1084b "Wear-Metals in Lubricating Oil" (National Institute of Standards and Technologies, Gaithersburg, MD, EUA).

3.3. Amostras

As amostras de petróleo utilizadas neste trabalho são oriundas de diversos poços do Brasil e de outros países. Suas características são bem variadas (8 a 38° API) de forma que tentou-se desenvolver procedimentos que atendessem a toda esta gama de amostras.

As amostras de água de produção foram retiradas do petróleo após a separação por decantação.

3.4. Procedimentos para a determinação de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr em petróleo

3.4.1. Procedimentos desenvolvidos

3.4.1.1. Formação das emulsões para determinação de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr

Para a emulsificação da amostra de petróleo, foi desenvolvido um procedimento adaptando-se o método descrito por Lepri *et al.* (2006)⁴¹.

No procedimento desenvolvido, uma alíquota de petróleo (cerca de 0,10 g para Mg, 0,25 g para Ca, e 1,0 g para Sr, Ba e Cr) ($\pm 0,0001$ g) foi pesada em um tubo de polipropileno, com capacidade 15 mL, e diluída com 1,0 mL de tolueno. Os frascos foram fechados e colocados no banho ultrassônico (Potência: 150 VA) na temperatura ambiente, por 5 minutos. Em seguida foram adicionados 0,1 g de Triton X-100 e o volume foi completado com HNO₃ 0,2% v/v para 10 mL. Após isto, as amostras foram colocadas novamente no banho ultrassônico por 5 minutos, sendo que os frascos foram agitados manualmente antes e depois deste procedimento.

Para o branco e para as soluções da curva analítica, foi utilizado o mesmo procedimento, utilizando o óleo base 20 cSt no lugar da amostra. Imediatamente antes da determinação por AAS, a emulsão foi agitada visando garantir a homogeneização do sistema.

Para a determinação de Ca, Mg e Sr foi adicionado também, KCl 2% m/v (empregado como supressor de ionização) juntamente com a solução de HNO₃ 0,2% v/v, de forma que a concentração final do KCl na emulsão fosse de 0,1% m/v.

Para a determinação de Ba e Cr por GF AAS a emulsão foi agitada e transferida para a cubeta somente no momento da análise. Foram adicionados 5 µL de etanol no forno de grafite, para evitar a formação de espuma. Para a determinação de bário, 5 µL CaCl₂ 800 µg mL⁻¹ preparado em meio aquoso (HNO₃ 0,2% v/v contendo Triton X-100 0,025% v/v), foi adicionado ao tubo de grafite, juntamente com 10 µL da emulsão. Para a determinação de Cr adicionou-se, além do etanol, 10 µL da emulsão no tubo de grafite.

3.4.1.2. Determinação direta de Cr em petróleo

A amostra de petróleo foi agitada manualmente para homogeneização. Após isto, uma alíquota do petróleo foi transferida para a plataforma e pesada na microbalança analítica interna. A transferência foi feita com o auxílio de ponteira de micropipeta, que foi primeiramente mergulhada na amostra e depois, sutilmente, tocada na superfície da plataforma. As massas utilizadas variaram de 0,50 a 3,00 mg. A plataforma foi inserida no forno de grafite com o auxílio do acessório de amostragem direta. A calibração foi realizada de modo similar às amostras, pesando-se massas crescentes da solução padrão aquosa de Cr 100 ng mL⁻¹.

3.4.1.3. Determinação de Cr em petróleo com diluição das amostras

A amostra de petróleo foi homogeneizada manualmente e uma alíquota de aproximadamente 1,0 g (\pm 0,0001 g) foi pesada em um tubo de polipropileno com capacidade de 15 mL. A alíquota foi diluída com tolueno para o volume final de 10 mL, no momento das análises. A solução foi então homogeneizada, transferida para a cubeta e 20 µL foram pipetados para o forno de grafite.

As soluções da curva analítica foram preparadas adicionando-se óleo base 20 cSt para compatibilização da matriz e por diluição conveniente do padrão de Cr orgânico com tolueno.

3.4.2. Procedimentos comparativos

3.4.2.1. Método ASTM D 7691-11: Determinação de Ca, Mg, Sr e Ba em petróleo por ICP OES

Foi utilizado o procedimento descrito no Método ASTM D 7691-11⁷⁸ com o intuito de comparar seus resultados com os obtidos pelos procedimentos desenvolvidos para determinação de Ca, Mg, Sr e Ba em petróleo. Foram pesados cerca de 2,0 g (\pm 0,0001 g) de petróleo, em tubos de polipropileno com capacidade de 50 mL, e adicionou-se 1,0 mL de solução de Sc 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (padrão de Sc orgânico diluído em xileno), utilizado como padrão interno. Após isto, foi adicionado xileno para um volume final de 20 mL, no momento das análises. E então, os elementos foram determinados por ICP OES.

Para o preparo da curva analítica foram empregados padrões de Ca, Mg, Sr e Ba, orgânicos. O branco e as soluções da curva analítica foram preparados mantendo sempre a mesma quantidade de óleo que as amostras (10% m/v), sendo empregado o óleo base 20 cSt para ajuste da viscosidade e compatibilização da matriz. Em todos os frascos foram adicionados 1,0 mL de solução de Sc 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo adicionado xileno para um volume final de 20 mL, e obtendo-se a concentração final de 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Sc.

3.4.2.2. Procedimento comparativo para a determinação de Cr em petróleo

O procedimento comparativo utilizado está descrito no trabalho de Stigter *et al.* (2000)⁶³.

A amostra de petróleo foi homogeneizada manualmente e uma alíquota de aproximadamente 1,0 g ($\pm 0,0001$ g) foi pesada em um tubo de polipropileno com capacidade de 15 mL. A alíquota foi diluída em uma solução de ácido acético e tolueno em uma proporção de 1:4 v/v para o volume final de 10 mL no momento da análise. A solução foi então homogeneizada, transferida para a cubeta e 20 μ L foram pipetados para o forno de grafite.

As soluções da curva analítica foram preparadas adicionando-se óleo base 20 cSt para compatibilização da matriz e por diluição conveniente do padrão de Cr orgânico com a solução de ácido acético e tolueno na proporção de 1:4 v/v.

3.5. Procedimentos para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção

Todas as amostras de água de produção utilizadas neste trabalho foram acidificadas com HNO₃ suprapuro (para uma concentração final de 5% v/v de HNO₃) e homogeneizadas.

3.5.1. Procedimentos desenvolvidos

Para o procedimento desenvolvido, as amostras foram homogeneizadas, filtradas e diluídas com HNO₃ 0,2% v/v (2000, 5000 e 300 vezes para Ca, Mg e Sr, respectivamente), e posteriormente, Ca, Mg e Sr foram determinados nas amostras de água de produção por F AAS. Para evitar a ionização do Ca e do Sr, foi utilizado KCl a 0,4% m/v.

3.5.2. Procedimentos comparativos

3.5.2.1. Método ASTM D 511-08 (Teste B): Determinação de cálcio e magnésio em água

O método descrito na ASTM D 511-8 (Teste B)⁷⁹ orienta que, para a determinação de Ca e Mg em águas salobras, águas do mar ou salmouras, deve-se utilizar o método de adição de analito.

A amostra de água de produção foi homogeneizada, filtrada e diluída 100 vezes em um tubo de polipropileno com capacidade de 50 mL. Após isto, as amostras foram diluídas 20 vezes para Ca e 50 vezes para Mg, com água deionizada, sendo adicionadas concentrações crescentes de soluções analíticas de Ca e Mg, respectivamente. Empregou-se a solução de La 5,0% m/v como agente liberador, de forma que a sua concentração final na solução analisada foi de La 1,0% m/v. E então, Ca e Mg foram determinados por F AAS utilizando a chama ar/C₂H₂.

3.5.2.2. Método ASTM D 3352-08: Determinação de Sr em água salobra, água do mar e salmouras

A amostra foi homogeneizada e diluída 300 vezes com água deionizada, adicionando-se uma solução de La 5,0% m/v como agente liberador, de forma que a sua concentração final na solução analisada foi de La 1,0% m/v. Após isto, Sr foi determinado por F AAS utilizando a chama ar/C₂H₂.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Formação de emulsão para determinação de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr em petróleo

Para determinação de Ca, Mg, Sr, Ba e Cr em amostras de petróleo, dois tipos de pré-tratamento foram testados: a formação de microemulsão e a formação de emulsão.

Para a formação de uma microemulsão com amostras de petróleo, foram testados os procedimentos descritos por Souza *et al.* (2006)²⁷, Lord (1991)⁷⁰ e Aucélio, Curtius e Welz (2000)⁸¹. Estes procedimentos foram testados em várias amostras de petróleo (petróleos leves, médios e pesados) para garantir a formação da microemulsão para amostras de diferentes características (ampla faixa de grau API). Entretanto, com nenhum dos procedimentos testados obteve-se a formação de uma microemulsão homogênea para as amostras testadas. Deste modo, foi estudada a associação dos procedimentos descritos por Lord (1991)⁷⁰ e Aucélio, Curtius e Welz (2000)⁸¹. No trabalho de Aucélio, Curtius e Welz (2000)⁸¹, sugere-se a adição de HNO₃ a amostra de petróleo para manter a estabilidade do analito. E no trabalho de Lord (1991)⁷⁰, o autor sugere que a quantidade de surfactante seja semelhante a quantidade de carga orgânica na microemulsão, ou seja, foram empregados 0,4 g de Triton X-100 para 0,4 g de carga orgânica (0,1 g de petróleo + 0,3 mL de xileno) para 10 mL de microemulsão.

Assim, essas duas sugestões foram consideradas e obteve-se a formação da microemulsão, que foi preparada da seguinte forma: uma alíquota de petróleo, cerca de 0,1 g ($\pm 0,0001$ g), foi pesada em um tubo de polipropileno, com capacidade 15 mL, e 0,5 mL de HNO₃ suprapuro concentrado foi adicionado à amostra. Os frascos foram fechados e colocados no banho ultrassônico a temperatura ambiente, por 5 minutos. Em seguida foram adicionados 0,3 mL de xileno e 0,4 g de Triton X-100. Os frascos foram fechados novamente e este sistema foi submetido à agitação por vortex, durante 5 minutos. Após isto, a água ultrapura foi adicionada em alíquotas de 2,0 mL e submetida a agitação por vortex, a cada volume adicionado, até completar 10 mL. Os frascos foram então fechados e colocados novamente no banho ultrassônico por 5

minutos. Após este procedimento, os frascos foram agitados manualmente. Para o branco e para as soluções da curva analítica, foi utilizado o mesmo procedimento, utilizando o óleo base 20 cSt no lugar da amostra. Ao final deste procedimento foi obtida uma microemulsão fisicamente estável por um período indefinido, ou seja, sem separação de fases. Entretanto este objetivo só foi alcançado utilizando apenas 0,1 g de petróleo para 10 mL de microemulsão, ou seja, uma diluição de 100 vezes, o que poderia restringir a determinação de alguns elementos no petróleo, como o Ba e o Cr que geralmente se encontram em baixas concentrações em amostras de petróleo.

Para se estudar o outro tipo de pré-tratamento, formação da emulsão, foi desenvolvido um procedimento adaptando-se o método descrito por Lepri *et al.* (2006)⁴¹. Entretanto, algumas alterações foram realizadas com o intuito de melhorar a estabilidade das emulsões. Devido à maior disponibilidade do tolueno no laboratório, foi feito um estudo com o intuito de substituir o xileno, utilizado no método citado, por tolueno. Testes baseando-se nos valores de sinal analítico relativo e estabilidade foram realizados com amostras de petróleo e com padrões inorgânicos e orgânicos, em emulsões, obtendo-se similaridade nos resultados. Desta forma, o tolueno foi empregado para diminuir a viscosidade da amostra. Outra alteração realizada foi a adição de ácido nítrico para melhorar a estabilidade do analito na emulsão, sendo a emulsão preparada em meio de HNO₃ 0,2% v/v. Esta emulsão obtida se manteve fisicamente estável (sem separação de fases) por um período de no mínimo 4 horas, entretanto para Ca e Mg, que requerem uma quantidade menor de amostra (cerca de 0,2 g) as emulsões se mantiveram fisicamente estáveis por cerca de 24 horas. Foi verificado que ao aumentar a carga de petróleo a separação de fases foi acelerada, como as emulsões para determinação de Sr, Ba, e Cr, que requerem cerca de 1,0 g de amostra. Assim havendo a necessidade de usar o amostrador por mais tempo (mais de 4 horas) deve-se aumentar a concentração de Triton X-100. Testes foram feitos e foi verificado que esse aumento não interferiu nos resultados e na estabilidade do analito, afetando apenas no tempo de separação de fases. Além disso, pode-se fazer o uso de equipamentos que possuam sonda ultra-sônica de titânio montadas no amostrador automático para auxiliar na homogeneização das emulsões.⁸²

Apesar dos resultados mostrarem que a microemulsão é fisicamente mais estável que a emulsão, a pequena quantidade de amostra de petróleo permitida para que a microemulsão seja formada (0,10 g da amostra para 10 mL) pode limitar a variedade de elementos a serem determinados nas amostras de petróleo devido à alta diluição requerida. Por esse motivo este trabalho propõe estes dois preparos de amostra, entretanto o que de fato foi utilizado para quantificar os elementos em estudo foi o procedimento que nos ofereceu uma maior flexibilidade no preparo. Logo, optou-se por trabalhar com a estabilização dos analitos após formação de emulsão.

4.1.1. Estabilidade

Testes de estabilidade, para cada um dos analitos em estudo, foram realizados com uma amostra de petróleo e com padrões orgânicos e inorgânicos preparados como emulsões.

As emulsões se mantiveram fisicamente estáveis por um período de no mínimo 4 horas, permitindo a utilização de amostradores automáticos neste período. Já em termos da estabilidade do analito no sistema, verificou-se que o sinal analítico das emulsões de uma amostra de petróleo, permaneceram estáveis por pelo menos 5 dias (Figura 7) para os cinco elementos investigados (Ca, Mg, Sr, Ba e Cr), mesmo que a emulsão houvesse se quebrado neste período, bastando a agitação manual do sistema para que o sinal analítico voltasse ao valor original.

Para as amostras *in natura*, a estabilidade do sinal analítico é mantida por um período indeterminado, desde que as amostras sejam devidamente armazenadas em frascos que não permitam a perda de compostos leves.

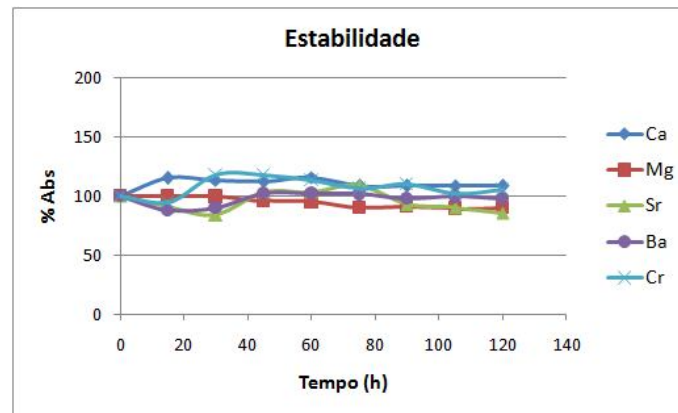


Figura 7. Estabilidade relativa de cada um dos elementos em estudo (Ca, Mg, Sr, Ba e Cr) em amostras de petróleo emulsionadas

4.2. Determinação de Ca, Mg e Sr em petróleo por F AAS

4.2.1. Uso de supressor de ionização e/ou agente liberador

A fim de verificar a possibilidade de interferências não espectrais nas determinações de Ca, Mg e Sr por F AAS, foi estudada a influência da adição de supressores de ionização (KCl e CsCl) e de um agente liberador (La), assim como a composição da chama.

Considerando que Ca e Sr apresentam sensibilidade bem mais alta em chama mais quente (N_2O/C_2H_2), estes elementos foram investigados nesta chama, a qual, como sabido, faz dispensar o uso de agentes liberadores. Já Mg foi analisado em chama ar/C_2H_2 , uma vez que o Mg não forma compostos refratários que necessitem de temperaturas mais elevadas como as fornecidas pela chama N_2O/C_2H_2 , para sua dissociação.^{38,43,47,48}

Todos os testes foram realizados utilizando curvas analíticas em emulsão preparadas a partir das soluções padrão inorgânicas de cada um dos elementos estudados. Para Ca e Sr, os testes foram realizados em chama N_2O/C_2H_2 adicionando-se KCl 0,1% m/v ou CsCl 0,1% m/v. Para Mg em chama ar/C_2H_2 , os testes foram realizados utilizando soluções analíticas sem adição de supressor de ionização/agente liberador, e contendo KCl 0,1% m/v, CsCl 0,1% m/v ou La 0,1% m/v, assim como

fazendo uso de tampão espectroscópico (CsCl 0,1% m/v + La 0,1% m/v ou KCl 0,1% m/v + La 0,1% m/v). Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Considerando-se os resultados para Ca e Sr na chama N_2O/C_2H_2 e Mg na chama ar/C_2H_2 , a adição de KCl 0,1% m/v levou às mais altas sensibilidades das curvas analíticas e menores desvios padrão entre os sinais analíticos. Além disso, por apresentar um menor custo, adotou-se a adição de KCl 0,1% m/v em todas as emulsões preparadas, inclusive nos brancos, para os três elementos estudados (Ca, Mg e Sr), para realizar os próximos testes .

Tabela 6. Sensibilidade analítica para determinação de Ca, Mg e Sr por F AAS, em função da composição da chama e da composição do supressor de ionização, agente liberador ou tampão espectroscópico.

Analito	Chama	Substância	R ²	Sensibilidade (Abs mL μg^{-1})
Ca	N_2O/C_2H_2	KCl	0,9989	0,195 ± 0,004
		CsCl	0,9978	0,182 ± 0,005
Mg	ar/C_2H_2	-	0,9999	1,035 ± 0,010
		KCl	0,9997	1,153 ± 0,016
		CsCl	0,9996	1,114 ± 0,017
		La	0,9997	1,056 ± 0,014
		KCl + La	0,9997	1,081 ± 0,014
		CsCl + La	0,9998	1,080 ± 0,012
Sr	N_2O/C_2H_2	KCl	0,9991	0,0643 ± 0,0011
		CsCl	0,9997	0,0501 ± 0,0005

4.2.2. Otimização dos parâmetros operacionais

A taxa de aspiração, as vazões de combustível e oxidante e a altura do queimador foram otimizados no modo univariado para a obtenção de uma máxima

resposta analítica, utilizando uma amostra de petróleo emulsionada. Os valores ótimos encontrados são mostrados na Tabela 7.

Nas condições otimizadas, observaram-se não só os maiores sinais analíticos, como menores desvios padrão e, conseqüentemente, as melhores relações sinal/ruído.

Tabela 7. Parâmetros Instrumentais otimizados para a determinação de Ca, Mg e Sr em petróleo por F AAS.

Analito	Fluxo do nebulizador (mL min ⁻¹)	Altura do queimador (mm)	Fluxo combustível (L h ⁻¹)	Comb./Ox.
Ca	4,0	6,0	190	0,432
Mg	4,0	6,0	70	0,112
Sr	4,0	5,0	180	0,409

4.2.3. Método de Calibração

Foram construídas curvas analíticas preparadas a partir de soluções padrão inorgânicas de Ca, Mg ou Sr em meio aquoso (HNO₃ 0,2% v/v) e a partir de emulsões contendo Ca, Mg ou Sr inorgânicos ou orgânicos. Foram preparadas também, curvas de adição de analito contendo padrões orgânicos destes elementos. A Tabela 8 mostra as diferentes sensibilidades e coeficientes de correlação obtidos.

Observando os resultados (Tabela 8), verifica-se que as sensibilidades das curvas analíticas em meio aquoso (HNO₃ 0,2% v/v) e em meio de emulsão foram bem diferentes para os três elementos, com maiores valores para o meio emulsionado, como esperado, devido à diferença de suas propriedades físicas. Verificou-se também que houve semelhança entre as sensibilidades das curvas em meio de emulsão contendo estes elementos na forma inorgânica ou orgânica. Além disso, a semelhança entre as sensibilidades das curvas analíticas, em meio emulsionado, e as curvas de adição de analito, mostrou a ausência de expressivo efeito de matriz, para Ca, Mg e Sr. Assim, optou-se construir curvas analíticas com padrões inorgânicos em meio de emulsão, devido à maior facilidade na preparação e menor custo destas soluções padrão.

Bons ajustes à linearidade foram observados para todas as curvas analíticas investigadas, sendo os coeficientes de correlação obtidos para as curvas escolhidas maiores ou iguais a 0,998 (Tabela 8).

Tabela 8. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas e das curvas de adição de analito contendo Ca, Mg ou Sr.

	Método de calibração / Padrão	Sensibilidade (Abs mL μg^{-1})	R²
Ca	Curva Analítica de Ca Inorg. (meio aquoso)	0,042 \pm 0,001	1,000
	Curva Analítica de Ca Inorg. (emulsão)	0,067 \pm 0,001	0,999
	Curva Analítica de Ca org. (emulsão)	0,067 \pm 0,001	0,999
	Curva de Adição de Ca org. (emulsão)	0,064 \pm 0,003	0,999
Mg	Curva Analítica de Mg Inorg. (meio aquoso)	0,342 \pm 0,005	0,999
	Curva Analítica de Mg Inorg. (emulsão)	0,863 \pm 0,018	0,999
	Curva Analítica de Mg org. (emulsão)	0,886 \pm 0,022	0,998
	Curva de Adição de Mg org. (emulsão)	0,884 \pm 0,015	0,999
Sr	Curva Analítica de Sr Inorg. (meio aquoso)	0,031 \pm 0,001	1,000
	Curva Analítica de Sr Inorg. (emulsão)	0,055 \pm 0,001	0,999
	Curva Analítica de Sr org. (emulsão)	0,054 \pm 0,001	1,000
	Curva de Adição de Sr org. (emulsão)	0,055 \pm 0,001	0,999

4.2.4. Performance analítica

O limite de detecção (LOD – Limite of detection) permite uma estimativa da concentração em que a detecção de um analito pode ser distinguida do ruído de fundo de forma confiável. Os valores de LOD, para os procedimentos desenvolvidos foram calculados de acordo com a definição IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)⁸³, no qual $LOD = (3s/m)$, onde s é o desvio padrão estimado de 20 medidas do branco da respectiva curva analítica e m sua inclinação. O limite de quantificação (LOQ – Limite of quantification) é definido como a menor concentração de analito que pode ser detectada quantitativamente com erro inferior a 5% ($P = 95\%$). Os valores de LOQ foram calculados também seguindo a definição IUPAC⁸³, no qual $LOQ = (10s/m)$, o que corresponde a aproximadamente 3,3 vezes o valor do LOD. A concentração característica (C_0) é definida como a concentração do analito que produz 1 % de absorção, ou seja, uma absorbância igual a 0,0044. Sua determinação é feita pela razão entre 0,0044 e a inclinação da curva analítica.

Os valores de LOD, LOQ e as concentrações características para os procedimentos desenvolvidos foram calculados nas condições otimizadas, e são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Figuras analíticas de mérito para determinação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo.

Parâmetros	Ca	Mg	Sr
LOD ($\mu\text{g mL}^{-1}$) do método	0,013	0,00089	0,010
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$) na amostra	0,54	0,089	0,10
LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$) na amostra	1,79	0,30	0,35
Conc. Característica ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,035	0,0042	0,056

Para obtenção do LOD para Ca, Mg e Sr, o desvio padrão considerado foi o do branco da curva analítica (óleo base 20 cSt, tolueno, triton X-100, KCl e HNO₃).

O LOD, LOQ e a concentração característica para os procedimentos desenvolvidos foram adequados para determinação de Ca, Mg e Sr nas amostras de petróleo analisadas. Comparando os dados de LOD obtidos pelos procedimentos desenvolvidos com os fornecidos pelo procedimento padrão ASTM D 7691-11⁷⁸ e com outros trabalhos encontrados na literatura^{21,69} pode-se perceber que, os valores obtidos pelos procedimentos desenvolvidos são, em sua maioria, menores que os encontrados nestes trabalhos^{21,69,78}, sendo os procedimentos desenvolvidos mais sensíveis.

4.2.5. Exatidão

A verificação da exatidão dos procedimentos desenvolvidos foi realizada pela comparação com um procedimento padrão (ASTM D 7691-11)⁷⁸, através de estudos de recuperação para Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo e pela determinação de Ca e Mg no CRM NIST 1085b. O Sr não foi determinado neste CRM, devido à ausência de um valor certificado ou de referência para este elemento.

Para a comparação dos procedimentos desenvolvidos, foi utilizado o procedimento padrão ASTM D 7691-11⁷⁸. Os resultados obtidos para os procedimentos desenvolvidos e para o procedimento padrão ASTM D 7691-11⁷⁸ são apresentados na Tabela 10. Para este procedimento comparativo⁷⁸, as amostras foram diluídas imediatamente antes das análises, entretanto houve separação de fases e precipitação da amostra ao longo do tempo, provavelmente devido ao alto teor de água (> 0,5% v/v) contido nas amostras, ou a baixa solubilidade dos compostos do petróleo no diluente (xileno). Esse foi o caso das amostras A, C e D que possuem teores de água no petróleo acima de 0,8% v/v. Além disso, houve formação de depósito de carbono na tocha do ICP OES (Figura 8) e entupimento do injetor. Esses problemas contribuíram para os altos desvios padrão obtidos e impediram a determinação destes elementos em um número maior de amostras. Foram preparadas dez amostras, mas apenas cinco conseguiram ser lidas devido ao entupimento do injetor.

Tabela 10. Determinação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo, pelos procedimentos desenvolvidos e pelo procedimento padrão ASTM D 7691-11.

Amostra	°API	Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
		Proc. Desenvol.	ASTM D 7691	Proc. Desenvol.	ASTM D 7691	Proc. Desenvol.	ASTM D 7691
A	27,6	128 \pm 2	99,1 \pm 15,0	15,3 \pm 0,4	11,9 \pm 1,5	13,4 \pm 0,5	10,7 \pm 1,2
B	27,8	23,5 \pm 0,8	23,4 \pm 1,7	2,47 \pm 0,02	1,73 \pm 0,40	2,68 \pm 0,12	2,84 \pm 0,39
C	28,5	40,2 \pm 0,8	29,4 \pm 2,6	4,19 \pm 0,05	7,59 \pm 0,75	4,92 \pm 0,43	3,69 \pm 0,36
D	17,0	87,3 \pm 0,9	53,6 \pm 1,0	7,68 \pm 0,22	6,53 \pm 0,11	5,26 \pm 0,09	4,74 \pm 0,12
E	17,0	47,7 \pm 0,2	41,8 \pm 5,4	8,04 \pm 0,17	10,1 \pm 3,53	2,98 \pm 0,11	3,24 \pm 0,60



Figura 8. Tocha do ICP OES com formação de depósito de carbono

Os problemas referentes à formação de depósitos de carbono na tocha do ICP OES quando se faz a determinação de elementos em amostras com alto teor de compostos orgânicos já é conhecida.⁵⁶ Por esse motivo muitos equipamentos possuem alternativamente um fluxo conciliado de gás oxigênio, que impedem a formação destes depósitos. Entretanto o equipamento utilizado não fornecia esta alternativa.

Deste modo, as amostras foram enviadas para o Laboratório de ICP-MS e ICP OES da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) para serem analisadas pelo procedimento padrão ASTM D 7691-11⁷⁸ em um equipamento que permite a utilização do gás oxigênio. Os resultados obtidos estão apresentados na

Tabela 11. Durante a análise por ICP OES também foi notada a separação de fases durante as análises. Além disso, o procedimento padrão utilizado⁷⁸ não é muito indicado para determinação de Sr, devido aos baixos limites de detecção requeridos para este elemento e não alcançados por este procedimento, o que pode ter contribuído para que os resultados obtidos não pudessem ser comparados com precisão.

Tabela 11. Determinação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo, pelos procedimentos desenvolvidos e pelo procedimento padrão ASTM D 7691-11 no Laboratório de ICP-MS e ICP OES da PUC-Rio.

Amostra	°API	Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
		Proc. Desenvol.	ASTM D 7691	Proc. Desenvol.	ASTM D 7691	Proc. Desenvol.	ASTM D 7691
01	29,1	98,4 \pm 0,4	69,0 \pm 0,2	12,6 \pm 0,6	7,20 \pm 0,01	13,0 \pm 0,6	7,70 \pm 0,02
02	19,3	1,14 \pm 0,10	0,90 \pm 0,01	< 0,089	0,17 \pm 0,01	0,54 \pm 0,01	< 0,01
03	25,6	2,68 \pm 0,10	1,40 \pm 0,01	0,58 \pm 0,09	0,40 \pm 0,01	0,91 \pm 0,02	0,10 \pm 0,01
04	19,4	2,88 \pm 0,22	1,20 \pm 0,01	0,20 \pm 0,03	0,24 \pm 0,01	0,99 \pm 0,02	0,04 \pm 0,01
05	25,8	3,18 \pm 0,07	2,10 \pm 0,01	0,91 \pm 0,11	0,74 \pm 0,01	1,44 \pm 0,01	0,27 \pm 0,01
06	19,2	15,4 \pm 0,11	6,70 \pm 0,01	9,65 \pm 0,50	3,10 \pm 0,01	4,00 \pm 0,08	1,40 \pm 0,01
07	19,4	6,86 \pm 0,30	2,80 \pm 0,01	0,66 \pm 0,06	0,38 \pm 0,01	1,86 \pm 0,02	0,18 \pm 0,01
08	19,1	23,9 \pm 0,2	25,0 \pm 0,1	16,2 \pm 0,7	12,7 \pm 0,1	7,74 \pm 0,10	4,60 \pm 0,02
09	27,8	120 \pm 3	96,0 \pm 0,5	11,6 \pm 0,2	11,3 \pm 0,1	22,5 \pm 0,1	11,0 \pm 0,01
10	17,0	13,2 \pm 0,3	12,0 \pm 0,1	1,13 \pm 0,07	0,52 \pm 0,02	1,24 \pm 0,02	0,63 \pm 0,01

Apesar de algumas amostras não mostrarem diferença significativa entre os resultados obtidos para determinação de Ca, Mg e Sr pelos procedimentos desenvolvidos e o procedimento padrão ASTM D 7691-11⁷⁸ (Tabelas 10 e 11), devido a separação de fases e a instabilidade dos sinais analíticos obtidos, não se pode comparar com precisão os procedimentos desenvolvidos com o procedimento padrão ASTM D 7691-11⁷⁸. Desta forma outros testes foram feitos com o intuito de atestar a

exatidão dos procedimentos desenvolvidos como, estudos de recuperação e análise do CRM NIST 1085b.

Vale lembrar que, para os procedimentos desenvolvidos, este tipo de inconveniente causado pelo alto teor de água (> 0,5% v/v) emulsionada ao petróleo ou a diferente composição orgânica do petróleo não causam problemas, uma vez que são formadas emulsões muito mais estáveis do que a diluição da amostra com solventes orgânicos.

Para os estudos de recuperação, pequenas quantidades das soluções padrão orgânicas de Ca, Mg e Sr foram pesadas e adicionadas às amostras de petróleo, que posteriormente foram homogeneizadas, emulsionadas e analisadas pelos procedimentos desenvolvidos. Como observado na Tabela 12, foram obtidos bons valores de recuperação (98% a 104%), um indicativo da boa exatidão dos procedimentos.

Tabela 12. Teste de recuperação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo.

Analito	Petróleo	Adição	Recuperação	
			Conc.	%
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	A	55,0	$54,5 \pm 1,7$	$99,2 \pm 3,0$
	B	78,5	$81,9 \pm 2,4$	$104,3 \pm 3,1$
	C	38,1	$37,5 \pm 1,4$	$98,5 \pm 3,8$
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	A	4,6	$4,5 \pm 0,1$	$98,3 \pm 2,4$
	B	4,2	$4,2 \pm 0,1$	$100,4 \pm 3,5$
	C	6,7	$6,8 \pm 0,1$	$101,1 \pm 1,2$
Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	A	10,3	$10,3 \pm 0,1$	$99,8 \pm 1,0$
	B	10,0	$9,9 \pm 0,2$	$99,4 \pm 1,6$
	C	10,8	$10,8 \pm 0,1$	$99,8 \pm 1,0$

Além disso, os resultados obtidos para a determinação de Ca e Mg no CRM NIST 1085b (Tabela 13) não apresentaram diferença significativa com os valores de referência (teste-t, $p < 0,05$), confirmando a boa exatidão dos procedimentos desenvolvidos.

Tabela 13. Concentração de Ca e Mg no CRM NIST 1085b.

Analito	Valor de referência	Valor obtido
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	298	$298,5 \pm 2,8$
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$297,3 \pm 4,1$	$298,8 \pm 1,3$

Utilizando os procedimentos desenvolvidos, Ca, Mg, e Sr foram determinados em oito amostras de petróleo originadas de diferentes reservatórios (Tabela 14). Observando os resultados foram verificadas altas concentrações destes elementos, uma informação que deve ser considerada em seu tratamento posterior.

Tabela 14. Concentração de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo.

Amostras	°API	Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Pet A	27,6	$122,0 \pm 1,7$	$14,66 \pm 0,12$	$6,55 \pm 0,10$
Pet B	27,8	$119,9 \pm 3,2$	$11,57 \pm 0,20$	$22,52 \pm 0,10$
Pet C	28,4	$56,07 \pm 2,13$	$3,22 \pm 0,11$	$9,08 \pm 0,49$
Pet D	27,0	$102,8 \pm 1,9$	$8,24 \pm 0,07$	$11,11 \pm 0,20$
Pet E	27,0	$53,48 \pm 0,51$	$4,1 \pm 0,04$	$7,85 \pm 0,14$
Pet F	13,5	$78,62 \pm 0,77$	$12,39 \pm 0,15$	$1,00 \pm 0,02$
Pet G	17,0	$13,17 \pm 0,30$	$1,13 \pm 0,07$	$1,24 \pm 0,02$
Pet H	37,8	$23,39 \pm 0,19$	$2,30 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,03$

Para verificar a correlação entre as concentrações de Ca, Mg e Sr nas amostras de petróleo e entre essas concentrações e o respectivo grau API, testes de correlação foram realizados entre os resultados apresentados na Tabela 14, utilizando o software de estatística *Minitab*⁸⁴. Os valores de correlação obtidos nas amostras de petróleo são mostrados na Tabela 15.

Dancey e Reidy (2005)⁸⁵ classificam os valores de correlação da seguinte forma: $r = 0,1$ até $0,3$ (fraco); $r = 0,4$ até $0,6$ (moderado); $r = 0,7$ até $1,0$ (forte). Sendo assim, utilizando os valores de correlação obtidos na Tabela 15 pode-se notar que, para Ca e Mg e para Ca e Sr foi verificada uma correlação forte, enquanto que, para Mg e Sr foi verificada uma correlação fraca. Quanto ao grau API e as concentrações destes elementos, para Mg e o grau API e para Sr e o grau API foi verificada uma correlação fraca, enquanto que, para Ca e o grau API, não foi verificada correlação. Entretanto mais estudos precisam ser realizados com um número maior de amostras para se afirmar a real existência destas correlações. A correlação forte entre Ca e Mg já era esperada uma vez que algumas amostras são originárias de reservatórios carbonáticos, que são constituídos majoritariamente por calcários e dolomitas (carbonatos de Ca e Mg).^{2,3}

Tabela 15. Variáveis e valores de correlação obtidos nas amostras de petróleo.

Variáveis (Concentrações dos elementos)	Coefficiente de correlação (r)
Ca e Mg	0,899
Ca e Sr	0,660
Mg e Sr	0,347
Ca e °API	0,005
Mg e °API	-0,221
Sr e °API	0,246

4.3. Determinação de Ba em petróleo por GF AAS

4.3.1. Modificador químico

Uma vez que o bário, quando em contato com o forno de grafite poderá formar carbetos,⁶¹ adotou-se o procedimento de utilizar fornos novos e estudou-se a necessidade e a performance de modificadores convencionais de paládio (Pd) e cloreto de cálcio (CaCl₂). Os modificadores foram preparados pela diluição das soluções com HNO₃ 0,2% v/v contendo Triton X-100 0,025% v/v. O volume utilizado foi de 5 µL, e as concentrações de Pd e CaCl₂ utilizadas foram de 1000 µg mL⁻¹ e 800 µg mL⁻¹, respectivamente. O pré-tratamento térmico do tubo de grafite, também foi avaliado, utilizando soluções de Pd 500 µg mL⁻¹ e CaCl₂ 400 µg mL⁻¹. Para este estudo foi realizada adição de 5 µL do modificador e o tubo foi submetido ao tratamento térmico (utilizando as etapas de secagem T<300° C). Este procedimento foi repetido duas vezes para cada modificador, usando tubos de grafite distintos. Após este tratamento, colocava-se amostra ou a solução analítica.

Todos os testes foram realizados utilizando solução analítica aquosa de Ba 20,0 ng mL⁻¹, emulsão contendo padrão de Ba inorgânico 20,0 ng mL⁻¹, emulsão contendo padrão de Ba orgânico 20,4 ng mL⁻¹ e uma amostra de petróleo emulsionada (Tabela 16). Para estes testes foram utilizadas as temperaturas de pirólise e de atomização obtidas a partir de uma otimização preliminar, 1100° C e 2650° C, respectivamente.

Analisando os resultados da Tabela 16, considerando-se apenas a sensibilidade da resposta, pode-se verificar que não haveria necessidade da utilização de modificador químico. Entretanto, optou-se por utilizar o CaCl₂ 800 µg mL⁻¹ (sem pré-tratamento) como modificador, pois desta forma, os sinais analíticos apresentaram menores desvios padrão entre as leituras. Além disso, com o uso deste modificador notou-se também menor interferência de matriz, uma vez que houve maior similaridade entre os sinais analíticos dos padrões de Ba em meio aquoso e em meio de emulsão, tanto para as emulsões contendo padrão inorgânico de Ba quanto para as emulsões contendo padrão orgânico de Ba.

Tabela 16. Estudo de modificadores: sinal analítico do Ba em diferentes meios sem e com a utilização de modificadores químicos.

Amostra	Sinal Analítico (Abs)				
	Sem modificador	CaCl ₂ 800 µg mL ⁻¹ (5µL)	Pd 1000 µg mL ⁻¹ (5µL)	Pré-tratamento (2 injeções de 5µL)	
		CaCl ₂ 400µg mL ⁻¹ (10µL)	Pd 500 µg mL ⁻¹ (10µL)		
Ba _{inor} 20 ng mL ⁻¹ em HNO ₃ 0,2% v/v	0,051 ± 0,005	0,050 ± 0,002	0,045 ± 0,006	0,028 ± 0,022	0,026 ± 0,002
Ba _{inor} 20 ng mL ⁻¹ em emulsão	0,063 ± 0,009	0,044 ± 0,003	0,062 ± 0,004	0,035 ± 0,005	0,037 ± 0,006
Ba _{org} 20 ng mL ⁻¹ em emulsão	0,065 ± 0,012	0,043 ± 0,004	0,051 ± 0,004	0,037 ± 0,010	0,039 ± 0,005
Petróleo A emulsionado	0,081 ± 0,009	0,061 ± 0,003	0,062 ± 0,006	0,037 ± 0,002	0,034 ± 0,003

4.3.2. Otimização do programa de temperatura do forno

A otimização das temperaturas de pirólise e atomização foi realizada de modo univariado, usando o software do equipamento. Como observado na Tabela 17 foram necessárias três etapas de secagem para evitar a projeção da amostra na etapa de pirólise e permitir a completa eliminação do solvente sem perda do analito. A primeira etapa de pirólise com baixa temperatura (300°C) foi necessária para diminuir a quantidade de constituintes orgânicos da amostra antes da etapa final de pirólise. As temperaturas de pirólise variaram de 1000°C a 1600°C (intervalo de 100°C) e as temperaturas de atomização variaram de 2400°C a 2650°C (intervalo de 50°C) (Figura 9). As temperaturas otimizadas podem ser observadas na Tabela 17 que apresenta o programa de temperatura de forno.

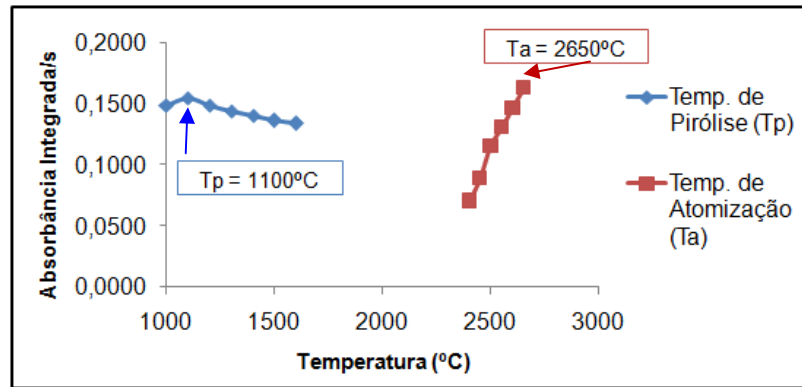


Figura 9. Otimização das temperaturas de pirólise e atomização em uma amostra de petróleo (Petróleo A) emulsionada.

Tabela 17. Programa de temperatura de forno otimizado para a determinação de Ba em petróleo por GF AAS.

Etapa	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)
Secagem	90	10	5
Secagem	105	3	5
Secagem	150	3	5
Pirólise	300	5	5
Pirólise	1100	250	30
Atomização	2650	1000	14
Limpeza	2700	500	6

As temperaturas de pirólise e atomização otimizadas, 1100°C e 2650°C, respectivamente, estão semelhantes às temperaturas otimizadas no trabalho de Bishop (1990)⁶¹, que determinou Ba em água do mar por GF AAS, no qual as temperaturas de pirólise e atomização utilizadas foram 1150 °C e 2600°C, respectivamente. Embora melhores resultados possam ser obtidos em temperaturas de atomização acima de 2650°C, estas não são recomendadas devido ao alto desgaste do forno e dos contatos de grafite, e por isso não foram utilizadas.

4.3.3. Método de Calibração

Foram construídas curvas analíticas preparadas a partir da solução padrão inorgânica de Ba em meio aquoso (HNO_3 0,2% v/v), a partir de emulsões contendo Ba inorgânico ou orgânico e curvas de adição de Ba orgânico. A tabela 18 mostra as diferentes sensibilidades e coeficientes de correlação obtidos.

Tabela 18. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas contendo Ba, nas formas inorgânica ou orgânica e da curva de adição de analito.

Padrão	Curva analítica			Curva de adição de analito
	Inorgânico (meio aquoso)	Inorgânico (emulsão)	Orgânico (emulsão)	Orgânico (emulsão)
Sensibilidade (Abs mL ng⁻¹)	0,0040 ± 0,0001	0,0041 ± 0,0001	0,0042 ± 0,0001	0,0042 ± 0,0002
R²	0,9996	0,9981	0,9999	0,9999

Observando os resultados (Tabela 18), verifica-se que, para o Ba houve semelhança entre a sensibilidade de todas as curvas apresentadas, indicando que não há expressiva interferência de matriz (HNO_3 0,2% v/v, emulsão ou petróleo/emulsão) e das diferentes espécies (Ba inorgânico e Ba orgânico). Por esse motivo, foi escolhido como método de calibração a curva analítica de Ba inorgânico em meio aquoso (HNO_3 0,2% v/v) pois apresenta maior facilidade e rapidez na preparação, além do seu menor custo.

Bons ajustes à linearidade foram observados para todas as curvas analíticas investigadas, sendo que os coeficientes de correlação obtidos para a curva escolhida foram sempre maiores que 0,999 (Tabela 18).

4.3.4. Performance analítica

O LOD e o LOQ, para o procedimento desenvolvido, foram calculados de acordo com a definição IUPAC⁸³. O LOD do método foi de 3,98 ng mL⁻¹ e na amostra foi de 39,8 ng g⁻¹. O desvio padrão considerado foi o do branco de preparação da amostra (óleo base 20 cSt, tolueno, triton X-100 e HNO₃). O LOQ na amostra foi de 133 ng g⁻¹ e a concentração característica (C₀) foi de 4,23 ng mL⁻¹.

O LOD, LOQ e a concentração característica para o procedimento desenvolvido foram adequados para determinação de Ba em amostras de petróleo. Comparando os dados de LOD obtidos pelo procedimento desenvolvido com os fornecidos pelo procedimento padrão ASTM D 7691-11⁷⁸ e com outros trabalhos encontrados na literatura^{21,69} pode-se perceber que, os valores obtidos pelo procedimento desenvolvido são menores que os encontrados nestes trabalhos^{21,69,78}, sendo o procedimento desenvolvido mais sensível para determinação de Ba nas amostras de petróleo.

4.3.5. Exatidão

A exatidão do procedimento desenvolvido foi verificada através da comparação com um procedimento padrão (ASTM D 7691-11)⁷⁸, de estudos de recuperação em amostras de petróleo e pela determinação de Ba no CRM NIST 1085b.

Assim como os elementos Ca, Mg e Sr, o Ba foi determinado em amostras de petróleo por um procedimento padrão (ASTM D 7691-11)⁷⁸ para comparação com os resultados obtidos pelo procedimento desenvolvido. Os resultados obtidos para o procedimento desenvolvido e para o procedimento padrão ASTM D 7691-11⁷⁸ são apresentados na Tabela 19.

Para a comparação dos resultados obtidos com o procedimento padrão ASTM D 7691-11⁷⁸ (Tabela 19) as amostras foram enviadas para o Laboratório de ICP-MS e ICP OES da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). As amostras foram diluídas imediatamente antes das análises. Entretanto, assim como o relatado para as determinações de Ca, Mg e Sr em petróleo por este procedimento⁷⁸, houve precipitação das amostras e separação de fases ao longo do tempo. Este problema

provavelmente ocorreu devido ao alto teor de água (> 0,5% v/v) contido nas amostras ou a baixa solubilidade dos compostos presentes no petróleo, no diluente (xileno). Esse foi o caso principalmente da amostra E que apresenta 11% v/v de teor de água no petróleo.

Tabela 19. Determinação de Ba em amostras de petróleo pelo procedimento desenvolvido e pelo procedimento padrão ASTM D 7691-11.

Amostra	°API	Ba (ng g ⁻¹)	
		Proc. Desenvol.	ASTM D 7691
A	27,6	206 ± 7	210 ± 18
B	27,0	132 ± 10	110 ± 5
C	27,0	73,3 ± 7,4	84,0 ± 4,6
D	13,5	268 ± 10	270 ± 8
E	17,0	121 ± 4	300 ± 7

Além disso, o procedimento padrão utilizado⁷⁸, não é muito indicado para determinação de Ba devido aos baixos limites de detecção requeridos para este elemento, o que pode ter contribuído para que os resultados obtidos para algumas amostras, não pudessem ser comparados com precisão. Diante disso, outros testes foram feitos com o intuito de verificar a exatidão dos procedimentos desenvolvidos como, estudos de recuperação e análise do CRM NIST 1085b.

Para os estudos de recuperação (Tabela 20), pequenas quantidades do padrão orgânico de Ba foram adicionadas às amostras de petróleo, que posteriormente foram homogeneizadas, pesadas, emulsionadas e analisadas pelo procedimento desenvolvido. Como observado na Tabela 20, foram obtidos bons valores de recuperação (96% a 98%), um indicativo da boa exatidão do procedimento.

Tabela 20. Teste de recuperação de Ba em amostras de petróleo.

Analito	Amostra	Adição	Recuperação	
			Concentração	%
Ba (ng g ⁻¹)	A	109,6	107,6 ± 1,9	98,1 ± 1,7
	B	95,3	91,7 ± 1,2	96,3 ± 1,3
	C	97,4	93,3 ± 1,2	95,8 ± 1,2

Para a determinação de Ba no CRM NIST 1085b (Tabela 21) os resultados obtidos não apresentaram diferença significativa com os valores de referência (teste-t, $p < 0,05$), confirmando a boa exatidão do procedimento desenvolvido.

Tabela 21. Concentração de Ba no CRM NIST 1085b.

Analito	Valor de referência	Valor obtido
Ba (ng g ⁻¹)	314	315,4 ± 7,1

Utilizando o procedimento desenvolvido, o Ba foi determinado em oito amostras de petróleo originadas de diferentes reservatórios (Tabela 22).

Tabela 22. Concentração de Ba em amostras de petróleo.

Amostras	°API	Ba (ng g ⁻¹)
Pet A	27,6	205,7 ± 7,4
Pet B	28,4	108,3 ± 5,3
Pet C	27,0	132,3 ± 9,8
Pet D	27,0	73,3 ± 7,4
Pet E	13,5	267,7 ± 10,3
Pet F	17,0	121,4 ± 4,1
Pet G	37,8	72,8 ± 3,2

Um estudo de correlação utilizando o software de estatística *Minitab*⁸⁴ foi realizado entre a concentração de Ba e o grau API (Tabela 22), bem como com os valores obtidos para Ca, Mg e Sr (Tabela 14), nas mesmas amostras.

Tabela 23. Variáveis e valores de correlação obtidos nas amostras de petróleo.

Variáveis (Concentrações dos elementos)	Coeficiente de correlação (r)
Ba e Ca	0,583
Ba e Mg	0,844
Ba e Sr	-0,223
Ba e °API	-0,656

De acordo com a classificação de Dancey e Reidy (2005)⁸⁵ os valores de correlação obtidos (Tabela 23) foram assim classificados: para Ba e Mg, foi verificada uma correlação forte, para Ba e Ca foi verificada uma correlação moderada e para Ba e Sr foi verificada uma correlação fraca. Para Ba e o grau API foi verificada uma correlação moderada. Entretanto sugere-se que, mais estudos sejam realizados com um número maior de amostras para se afirmar a real existência destas correlações.

4.4. Determinação de Cr em petróleo

4.4.1. Determinação direta de Cr em petróleo por DS-GF AAS

Devido à utilização do acessório de amostragem direta (SSA 600), todas as determinações realizadas neste estudo foram obtidas através de medidas de massa do padrão ou amostra. O sinal analítico utilizado foi normalizado pela massa (absorbância/massa).

4.4.1.1. Modificador químico

Para a determinação direta de Cr em petróleo por DS-GF AAS foi estudado inicialmente a necessidade e a performance de modificadores convencionais de paládio (Pd), cálcio (Ca), magnésio (Mg), paládio e magnésio, paládio e cálcio, magnésio e cálcio. Preparou-se os modificadores em meio aquoso (HNO_3 0,2% v/v) contendo Triton X-100 0,025% v/v. O volume necessário para cobrir toda a plataforma de grafite foi de 20 μL , e as concentrações de Pd, Mg, Ca, Pd + Mg, Pd + Ca, Mg + Ca utilizadas foram de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A Tabela 24 apresenta o programa de temperatura utilizado para estes estudos.

Foram utilizadas três etapas de secagem lentas (Tabela 24) para evitar projeção da amostra e/ou do modificador na rampa de pirólise. Além disso, foi necessária uma primeira etapa de pirólise com baixa temperatura (350°C) para diminuir a quantidade de constituintes orgânicos da amostra antes da etapa final de pirólise.

Tabela 24. Programa de temperatura para a determinação de Cr em petróleo por DS-GF AAS.

Etapa	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)
Secagem	110	10	5
Secagem	190	3	5
Secagem	215	2	30
Pirólise	350	3	10
Pirólise	950	250	20
Atomização	2550	1100	10
Limpeza	2650	500	4

Os modificadores foram testados utilizando solução analítica aquosa de Cr inorgânico 100 ng mL^{-1} , solução analítica de Cr orgânico 108,62 ng g^{-1} e duas amostras de petróleo (X e Y) (Tabela 25).

Os resultados (Tabela 25) apresentaram boa repetitividade e mostraram que não há necessidade da utilização de modificador, visto que, melhores relações de absorvância/massa foram obtidas tanto para as soluções analíticas quanto para as amostras sem a adição de qualquer um dos modificadores investigados. Isto está coerente com o descrito no trabalho de Dittert *et al.* (2009)¹⁶ e com os trabalhos de Bolzan *et al.* (2007)⁶⁴ e de Stupar e Dolingek (1996)⁶⁵ que trabalharam com a determinação de Cr por GF AAS em outras matrizes.

Tabela 25. Estudo de modificadores: soluções analíticas contendo Cr inorgânico ou Cr orgânico e duas amostras de petróleo (petróleo X e petróleo Y).

Amostra	Abs/massa						
	Sem modificador	Pd 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Mg 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Ca 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Pd + Mg 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Pd + Ca 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Mg + Ca 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$
Cr _{aq} 100 ng mL ⁻¹	0,213 ± 0,002	0,162 ± 0,006	0,162 ± 0,008	0,178 ± 0,011	0,161 ± 0,022	0,151 ± 0,008	0,160 ± 0,011
Cr _{org} 108,62 ng g ⁻¹	0,199 ± 0,001	0,182 ± 0,009	0,176 ± 0,005	0,193 ± 0,009	0,187 ± 0,012	0,192 ± 0,002	0,190 ± 0,002
Petróleo X	0,065 ± 0,002	0,058 ± 0,001	0,061 ± 0,009	0,057 ± 0,006	0,055 ± 0,011	0,057 ± 0,001	0,0607 ± 0,0002
Petróleo Y	0,135 ± 0,009	0,108 ± 0,012	0,127 ± 0,001	0,116 ± 0,002	0,109 ± 0,021	0,103 ± 0,006	0,115 ± 0,004

A partir deste momento todos os testes foram realizados sem a adição de modificador químico.

4.4.1.2. Otimização do programa de temperatura do forno

Foi feita uma otimização multivariada das temperaturas de pirólise e de atomização pelo planejamento composto central utilizando uma amostra de petróleo. Os níveis estudados para cada variável estão apresentados na Tabela 26. Os 11

experimentos foram feitos em triplicata e de modo randômico, obedecendo à combinação fornecida pelo planejamento composto central.

Tabela 26. Variáveis estudadas e seus níveis, para a otimização das temperaturas de pirólise e de atomização, para determinação de Cr em petróleo por DS-GF AAS.

Variáveis	Níveis				
	-1,14 (α)	-1	0	+1	+1,14 (α)
Temperatura de pirólise (°C)	689	750	900	1050	1112
Temperatura de atomização (°C)	2269	2310	2410	2510	2551

Tratando os resultados obtidos pelo planejamento composto central obtiveram-se os valores críticos (ótimos) das variáveis para a determinação de Cr em petróleo por DS-GF AAS (Tabela 27).

Tabela 27. Valores críticos (ótimos) dos fatores para a determinação de Cr em petróleo obtidos pelo planejamento composto central.

Variáveis	Valores críticos	
	Real	Codificado
Temperatura de pirólise (°C)	1112	-0,224
Temperatura de atomização (°C)	2480	0,683

Nas condições otimizadas, foram obtidos pulsos de absorção com perfis bem resolvidos e sinais de fundo sempre dentro da capacidade de correção do equipamento.

4.4.1.3. Método de Calibração

Foram construídas curvas analíticas preparadas a partir de soluções analíticas de Cr inorgânico e de Cr orgânico e curvas de adição de analito. A calibração foi

realizada de modo similar às amostras, pesando-se massas crescentes das soluções padrão. A curva analítica aquosa foi preparada utilizando solução analítica de Cr 100 ng mL⁻¹ em meio aquoso (HNO₃ 0,2% v/v). A curva analítica e a curva de adição de analito em meio orgânico, foram preparadas utilizando a solução analítica de Cr 119,48 ng g⁻¹ em meio orgânico (óleo base 20cSt). Essas curvas são apresentadas na Tabela 28.

Tabela 28. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas contendo Cr, nas formas inorgânica ou orgânica, e da curva de adição de analito, utilizando o procedimento de amostragem direta.

Padrão	Curva analítica		Curva de adição de analito
	Inorgânico (em HNO ₃ 0,2% v/v)	Orgânico (em óleo base 20 cSt)	Orgânico
Sensibilidade (Abs ng⁻¹)	1,47 ± 0,03	1,45 ± 0,03	1,40 ± 0,05
R²	0,9973	0,9979	0,9970

Devido à semelhança entre sensibilidades das curvas analíticas, contendo Cr inorgânico e Cr orgânico, e a curva de adição de analito (Tabela 28), optou-se por utilizar a curva analítica contendo o Cr inorgânico em meio aquoso, pois este padrão apresenta maior facilidade na preparação e menor custo.

As curvas analíticas de Cr inorgânico em meio aquoso (HNO₃ 0,2% v/v), e de Cr orgânico em óleo base 20 cSt, apresentaram bons coeficientes de correlação, maiores ou iguais a 0,997.

4.4.1.4. Performance analítica

O LOD e o LOQ, para o procedimento desenvolvido no DS-GF AAS, foram calculados de acordo com a definição IUPAC⁸³. O LOD, nas condições otimizadas, foi de 0,73 ng g⁻¹ na amostra, para massa de 3 mg. Tendo em vista que não há branco da amostra no presente caso (petróleo com quantidade do elemento estudado abaixo do

LOD), o desvio padrão considerado foi o do branco da curva analítica, ou seja, da solução de HNO₃ 0,2% v/v. O LOQ, nas condições otimizadas, foi de 2,41 ng g⁻¹ na amostra, para massa de 3 mg.

A massa característica (m_0) é a massa do analito necessária para produzir um sinal de 0,0044 s (absorbância integrada) que corresponde a 1% de absorção. Para este procedimento a massa característica foi de 0,0030 ng.

O LOD, LOQ e a massa característica para o procedimento desenvolvido foram adequados para determinação de Cr nas amostras de petróleo.

4.4.2. Determinação de Cr em petróleo com diluição das amostras

4.4.2.1. Otimização do programa de temperatura do forno

Foi feita uma otimização univariada pelo software do equipamento variando as temperaturas de pirólise e atomização utilizando uma amostra de petróleo diluída em tolueno. As temperaturas otimizadas podem ser observadas na Tabela 29, que apresenta o programa de temperatura de forno.

Tabela 29. Programa de temperatura de forno para a determinação de Cr em petróleo por GF AAS, após a diluição das amostras com tolueno.

Etapa	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)
Secagem	90	5	5
Secagem	105	3	5
Pirólise	300	8	10
Pirólise	1100	250	10
Atomização	2500	1000	5
Limpeza	2650	500	4

Foram utilizadas duas etapas de secagem (Tabela 29) para evitar projeção da amostra na rampa de pirólise. Foi necessária também, uma primeira etapa de pirólise com baixa temperatura (300°C) para diminuir a quantidade de constituintes orgânicos da amostra antes da etapa final de pirólise.

Assim como foi verificado anteriormente, verificou-se que não há necessidade do uso de modificador químico.

4.4.2.2. Método de Calibração

Foram construídas curvas analíticas, em meio aquoso (HNO₃ 0,2% v/v) e em meio orgânico (tolueno), e curva de adição de analito em meio orgânico (tolueno). A curva analítica aquosa foi preparada a partir de soluções de Cr inorgânico em HNO₃ 0,2% v/v. Já a curva analítica e a curva de adição de analito em meio orgânico, foram preparadas a partir de Cr orgânico em tolueno (Tabela 30).

Tabela 30. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas contendo Cr e da curva de adição de analito, utilizando o procedimento de diluição da amostra com solvente orgânico.

Padrão	Curvas analíticas		Curva de adição de analito
	Inorgânico (em HNO ₃ 0,2% v/v)	Orgânico (em tolueno)	Orgânico (em tolueno)
Sensibilidade (Abs mL ng⁻¹)	0,0159 ± 0,0002	0,0194 ± 0,0005	0,0192 ± 0,0003
R²	0,9994	0,9981	0,9998

Devido à maior sensibilidade apresentadas pelas curvas em meio orgânico (curva analítica e de adição de analito) (Tabela 30), e a semelhança entre elas, optou-se por utilizar a curva analítica preparada com Cr orgânico em tolueno, pois este método de calibração apresenta maior facilidade de preparo.

Boa linearidade foi observada para as curvas analíticas. Curvas analíticas contendo de Cr orgânico diluído em tolueno, apresentaram coeficientes de correlação maiores que 0,998.

4.4.2.3. Performance analítica

O LOD e o LOQ, para o procedimento desenvolvido no GF AAS, após diluição da amostra, foram calculados de acordo com a definição IUPAC⁸³. O LOD foi de 1,9 ng g⁻¹ na amostra, o LOQ foi de 6,27 ng g⁻¹ na amostra e a concentração característica (C₀) para este procedimento foi de 0,278 ng mL⁻¹. O desvio padrão considerado foi o do branco da curva analítica, ou seja, tolueno.

O LOD, LOQ e a concentração característica para o procedimento desenvolvido foram adequados para determinação de Cr nas amostras de petróleo. Entretanto, o uso de solvente orgânico (tolueno) para a diluição da amostra resultou em uma solução de baixa estabilidade principalmente para amostras com grau API abaixo de 15, que apresentou rápida separação de fases, indicando uma limitação para este procedimento. Devido a isso, foi necessária homogeneização das soluções entre as replicatas.

4.4.3. Determinação de Cr em petróleo após formação de emulsão

A emulsificação das amostras de petróleo foi realizada da mesma forma como descrita no item 3.4.1.1.

4.4.3.1. Otimização do programa de temperatura do forno

Foi feita uma otimização univariada pelo software do equipamento variando as temperaturas de pirólise e atomização utilizando uma amostra de petróleo emulsificada. As temperaturas de pirólise e atomização otimizadas foram 1200°C e 2500°C, respectivamente. O programa de temperatura de forno utilizado está apresentado na Tabela 31.

Foram utilizadas duas etapas de secagem (Tabela 31) para evitar projeção da amostra na rampa de pirólise. Foi necessária também, uma primeira etapa de pirólise com baixa temperatura (300°C) para diminuir a quantidade de constituintes orgânicos da amostra antes da etapa final de pirólise.

Tabela 31. Programa de temperatura de forno para a determinação de Cr em petróleo por GF AAS, após formação de emulsão.

Etapa	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)
Secagem	90	5	5
Secagem	105	3	5
Pirólise	300	8	10
Pirólise	1200	250	10
Atomização	2500	1000	5
Limpeza	2650	500	4

Assim como anteriormente, verificou-se a não necessidade do uso de modificador químico para a determinação de Cr em amostras de petróleo.

4.4.3.2. Método de Calibração

Foram construídas curvas analíticas contendo solução padrão de Cr inorgânico (meio aquoso - HNO₃ 0,2% v/v e meio emulsionado) e de Cr orgânico (curva analítica e de adição de analito, em meio emulsionado).

Apesar da curva aquosa (em HNO₃ 0,2% v/v) apresentar uma maior sensibilidade (Tabela 32), esta foi descartada, pois apresentou sensibilidade diferente da apresentada pelas curvas analíticas e de adição de analito preparadas em meio emulsionado.

Tabela 32. Sensibilidade e coeficientes de correlação das curvas analíticas contendo e da curva de adição de analito, utilizando o procedimento de formação de emulsão.

Padrão	Curva analítica		Curva de adição de analito	
	Inorgânico (em HNO ₃ 0,2% v/v)	Inorgânico (emulsão)	Orgânico (emulsão)	Orgânico (emulsão)
Sensibilidade (Abs mL ng⁻¹)	0,0152 ± 0,0003	0,0113 ± 0,0003	0,0111 ± 0,0002	0,0109 ± 0,0006
R²	0,9989	0,9982	0,9988	0,9977

Devido à maior semelhança entre as sensibilidades das curvas analíticas e de adição de analito preparadas em meio emulsionado, optou-se por utilizar a curva analítica de Cr inorgânico neste meio, pois este padrão apresenta maior facilidade na preparação e menor custo.

Boa linearidade foram observadas para as curvas analítica de Cr inorgânico em meio de emulsão, apresentando coeficiente de correlação maior que 0,998.

4.4.3.3. Performance analítica

O LOD e o LOQ, para o procedimento desenvolvido no GF AAS, após formação de emulsão, foram calculados de acordo com a definição IUPAC⁸³. O LOD na amostra foi de 2,8 ng g⁻¹, o LOQ na amostra foi de 9,24 ng g⁻¹ e a concentração característica (C₀) para este procedimento foi de 0,389 ng mL⁻¹. O desvio padrão considerado foi o do branco da curva analítica (óleo base 20 cSt, tolueno, triton X-100 e HNO₃).

O LOD, LOQ e a concentração característica para o procedimento desenvolvido foram adequados para determinação de Cr nas amostras de petróleo.

4.4.4. Exatidão e comparação dos procedimentos para determinação de Cr

A verificação da exatidão dos três procedimentos desenvolvidos foi realizada pela comparação com um procedimento independente⁶³, pela determinação de Cr no CRM NIST 1085b e através de estudos de recuperação.

Os resultados das determinações de Cr em algumas amostras de petróleo e no CRM pelos métodos desenvolvidos e pelo método comparativo estão apresentados na Tabela 33.

Analisando os resultados da Tabela 33 pode-se verificar boa concordância entre os resultados obtidos para todas as amostras pelos procedimentos desenvolvidos e pelo procedimento comparativo,⁶³ bem como entre o valor certificado do material de referência e os valores obtidos.

Tabela 33. Determinação de Cr em amostras de petróleo pelos procedimentos desenvolvidos e pelo procedimento comparativo e os valores, certificado e obtido, para o CRM NIST 1085b.

Amostras	°API	Valor Certificado	Procedimentos				
			Amostragem direta	Diluição com Tolueno	Formação de Emulsão	Comparativo	
Pet A	8,0	-	17,3 ± 2,1	19,0 ± 0,9	17,7 ± 1,6	17,2 ± 1,5	
Pet B	9,0	-	50,0 ± 3,4	50,0 ± 1,8	52,3 ± 1,0	54,6 ± 3,7	
Pet C	13,5	-	5,1 ± 0,4	4,8 ± 1,1	8,1 ± 2,7	< 2,8	
Pet D	14,6	-	68,6 ± 3,4	65,8 ± 0,5	65,9 ± 1,5	65,1 ± 0,1	
Pet E	17,0	-	11,5 ± 1,3	11,8 ± 0,4	11,7 ± 2,1	9,9 ± 1,4	
Pet F	17,0	-	13,2 ± 1,6	12,8 ± 0,2	13,4 ± 0,7	11,7 ± 2,1	
Pet G	27,6	-	9,1 ± 0,2	10,9 ± 0,1	8,1 ± 2,7	10,8 ± 1,6	
Pet H	28,4	-	< 0,7	< 1,9	< 2,8	< 2,8	
Pet I	33,5	-	10,6 ± 1,4	10,9 ± 0,6	7,9 ± 1,5	8,1 ± 1,0	
Pet J	37,8	-	< 0,7	< 1,9	< 2,8	< 2,8	
CRM	NIST						
Cr (µg g⁻¹)	1085b	-	302,9 ± 3,9	298,8 ± 2,1	303,0 ± 3,6	298,2 ± 3,0	300,9 ± 2,9

Para o estudo de comparação através de um procedimento independente foi utilizado o método descrito por Stigter *et al.* (2000)⁶³ no qual, as amostras de petróleo são diluídas em uma solução de ácido acético e tolueno em uma proporção de 1:4 v/v. Entretanto, para este procedimento, apesar de serem encontrados resultados similares aos demais, as soluções preparadas apresentaram separação de fases e precipitação da amostra, principalmente em amostras de petróleo com grau API menor que 15, implicando na não repetitividade dos resultados com o passar do tempo. Assim foi necessária a diluição das amostras imediatamente antes da análise e agitação entre as replicatas.

Utilizando as concentrações de Cr obtidas pelo procedimento de amostragem direta e o relativo grau API (Tabela 33) destas amostras de petróleo, testes de correlação foram feitos, com o auxílio do software de estatística *Minitab*⁸⁴, sendo verificada uma correlação moderada ($r = 0,641$) de acordo com a classificação de

Dancey e Reidy (2005)⁸⁵. Este resultado indica que há uma tendência de encontrar maiores teores de Cr em petróleos com menores grau API, indicando que o Cr pode estar ligado nas frações mais pesadas.

Para os estudos de recuperação do Cr, foi adicionado às amostras de petróleo padrão de Cr orgânico, e as concentrações de Cr recuperadas foram determinadas pelos três procedimentos desenvolvidos. Os resultados de recuperação foram obtidos utilizando-se curva analítica preparada com Cr inorgânico para os procedimentos de determinação direta e de formação de emulsão. Para o procedimento de diluição com tolueno, foi utilizada a curva analítica preparada com padrão de Cr orgânico. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 34.

Tabela 34. Teste de recuperação de Cr em amostras de petróleo.

Procedimento	Amostras	°API	Adição (ng g ⁻¹)	Recuperação	
				Conc. (ng g ⁻¹)	%
Amostragem direta	A	13,5	21,8	21,3 ± 1,2	97,5 ± 2,3
	B	14,6	21,8	21,5 ± 1,5	98,6 ± 2,4
Diluição com tolueno	A	13,5	40,3	41,1 ± 0,4	102,0 ± 1,1
			61,1	60,8 ± 2,7	99,5 ± 4,3
	B	14,6	36,9	36,4 ± 0,8	98,7 ± 2,1
			60,3	61,0 ± 2,6	101,2 ± 4,3
Formação de emulsão	A	13,5	38,9	39,2 ± 3,9	100,7 ± 4,1
			60,3	61,2 ± 2,7	101,5 ± 3,5
	B	14,6	38,3	38,9 ± 3,4	101,5 ± 4,1
			61,1	61,3 ± 2,2	100,3 ± 3,6

Os altos valores de recuperação obtidos (98 a 102%), a boa concordância entre os resultados obtidos para todas as amostras pelos procedimentos desenvolvidos e pelo procedimento comparativo,⁶³ e entre o valor certificado do material de referência e os valores obtidos, indicam a boa exatidão dos procedimentos desenvolvidos.

4.5. Determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção

Para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção, a diluição da amostra com HNO_3 0,2% v/v foi realizada com o intuito de diminuir as interferências causadas pelo excesso de sais contidos nas amostras, bem como adequar a concentração dos elementos de interesse a sensibilidade do procedimento a ser desenvolvido.

Inicialmente foram realizados testes para escolha do melhor fator de diluição das amostras em relação ao elemento a ser analisado, sendo escolhido o que apresentasse um sinal analítico relativo próximo a 0,100, geralmente adotado como ponto médio da curva analítica. Os fatores de diluição estudados foram de 100, 300, 500, 1000, 2000 e 5000 vezes. Esses fatores foram estudados devido ao conhecimento prévio dos altos teores desses elementos nas amostras de água de produção. Os fatores de diluição escolhidos foram 2000 vezes para Ca, 5000 vezes para o Mg e 300 vezes para o Sr.

4.5.1. Uso de supressor de ionização ou agente liberador

Foram realizados testes sobre a utilização de supressores de ionização (KCl e CsCl) e de um agente liberador (La). O uso do supressor de ionização é importante para minimizar as interferências de ionização, principalmente para os elementos em estudo que se ionizam facilmente em altas temperaturas. Já o agente liberador compete com o analito de interesse pela formação de compostos mais termicamente estáveis, facilitando a atomização do analito.

Assim, foram realizados testes utilizando curvas de adição de analito e curvas analíticas aquosas (em HNO_3 0,2% v/v) nas chamas ar/ C_2H_2 e $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ adicionando diferentes supressores de ionização, o KCl e o CsCl e um agente liberador, o La, (Tabela 35). Neste teste buscou-se uma maior sensibilidade possível, com menores desvios padrão e valores significativamente semelhantes entre curva analítica e a curva de adição de analito.

Tabela 35. Sensibilidade analítica para determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção por F AAS em função da composição da chama e da composição do supressor de ionização e agente liberador.

Analito	Chama	Supressor/Agente liberador	Curvas de Adição de Analito		Curvas Analíticas	
			R ²	Sensibilidade Abs/($\mu\text{g mL}^{-1}$)	R ²	Sensibilidade Abs/($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Ca	N ₂ O/C ₂ H ₂	-	0,9998	0,0431 ± 0,0004	0,9994	0,0597 ± 0,0007
		KCl 0,1% m/v	0,9989	0,0584 ± 0,0014	0,9991	0,0914 ± 0,0014
		KCl 0,4% m/v	0,9989	0,0608 ± 0,0014	0,9979	0,0865 ± 0,0020
		CsCl 0,1% m/v	0,9988	0,0597 ± 0,0015	0,9994	0,0825 ± 0,0010
		La 1,0% m/v	0,9944	0,0404 ± 0,0021	0,9985	0,0847 ± 0,0016
	ar/C ₂ H ₂	-	0,9968	0,0303 ± 0,0012	0,9976	0,0241 ± 0,0006
		KCl 0,1% m/v	0,9987	0,0305 ± 0,0008	0,9994	0,0356 ± 0,0004
		KCl 0,4% m/v	0,9976	0,0269 ± 0,0009	0,9980	0,0273 ± 0,0006
		CsCl 0,1% m/v	0,9982	0,0309 ± 0,0009	0,9961	0,0323 ± 0,0010
		La 1,0% m/v	0,9966	0,0354 ± 0,0015	0,9985	0,0393 ± 0,0008
Mg	N ₂ O/C ₂ H ₂	-	0,9932	0,0101 ± 0,0005	0,9998	0,0113 ± 0,0001
		KCl 0,1% m/v	0,9963	0,0107 ± 0,0004	0,9945	0,0115 ± 0,0005
		KCl 0,4% m/v	0,9976	0,0109 ± 0,0003	0,9981	0,0109 ± 0,0003
		CsCl 0,1% m/v	0,9989	0,0134 ± 0,0008	0,9992	0,0135 ± 0,0002
		La 1,0% m/v	0,9979	0,0168 ± 0,0005	0,9987	0,0141 ± 0,0003
	ar/C ₂ H ₂	-	0,9983	0,0654 ± 0,0030	0,9989	0,0634 ± 0,0012
		KCl 0,1% m/v	0,9984	0,0633 ± 0,0031	0,9959	0,0615 ± 0,0017
		KCl 0,4% m/v	0,9969	0,0686 ± 0,0019	0,9985	0,0662 ± 0,0013
		CsCl 0,1% m/v	0,9968	0,0650 ± 0,0017	0,9992	0,0651 ± 0,0009
		La 1,0% m/v	0,9978	0,0755 ± 0,0015	0,9999	0,0638 ± 0,0003
Sr	N ₂ O/C ₂ H ₂	-	0,9989	0,0376 ± 0,0007	0,9990	0,0163 ± 0,0003
		KCl 0,1% m/v	0,9990	0,0405 ± 0,0007	0,9995	0,0453 ± 0,0005
		KCl 0,4% m/v	0,9983	0,0415 ± 0,0008	0,9980	0,0413 ± 0,0009
		CsCl 0,1% m/v	0,9986	0,0415 ± 0,0020	0,9982	0,0444 ± 0,0010
		La 1,0% m/v	0,9961	0,0410 ± 0,0015	0,9991	0,0431 ± 0,0009
	ar/C ₂ H ₂	-	0,9999	0,0284 ± 0,0001	0,9990	0,0240 ± 0,0004
		KCl 0,1% m/v	0,9983	0,0280 ± 0,0007	0,9994	0,0200 ± 0,0003
		KCl 0,4% m/v	0,9984	0,0298 ± 0,0007	0,9985	0,0242 ± 0,0004
		CsCl 0,1% m/v	0,9970	0,0292 ± 0,0008	0,9979	0,0233 ± 0,0005
		La 1,0% m/v	0,9994	0,0231 ± 0,0003	0,9998	0,0228 ± 0,0001

Devido a alta salinidade da matriz da água de produção, e com isso o maior número de interferentes para determinação de Ca, Mg e Sr nestas amostras, as

concentrações de KCl e La utilizadas (Tabela 35) são bem distintas das utilizadas neste trabalho para a determinação de Ca, Mg e Sr em amostras de petróleo após a formação de emulsão. As normas encontradas para determinação destes elementos em águas com alto teor de sais^{79,80} indicam o uso da concentração final de 0,4% m/v para o KCl e 1,0% m/v para o La. Além disso, para o KCl, foi utilizada também a concentração de 0,1% m/v, pois esta concentração foi utilizada neste trabalho para determinação destes elementos nas amostras de petróleo. Já para o CsCl foi testada apenas a concentração de 0,1% m/v pois, como pode ser visto na Tabela 35, este supressor de ionização já apresentou a eficiência esperada, sendo comparado ao KCl 0,4% m/v. Por este motivo, foram utilizadas as seguintes concentrações finais de cada substância empregada: 0,1% m/v e 0,4% m/v para KCl; 0,1% m/v para CsCl e 1,0% m/v para La.

Observando a Tabela 35, pode-se verificar que, apesar da chama de N_2O/C_2H_2 ser mais sensível para o Ca, a chama ar/C_2H_2 foi a que apresentou maior semelhança entre as sensibilidades das curvas de adição de analito e das curvas analíticas, garantindo assim uma menor interferência da matriz. Com relação à eficiência do supressor utilizado, o KCl 0,4% m/v e o CsCl 0,1% m/v são os mais indicados para o Ca devido a semelhança na sensibilidade das duas curvas. Entretanto optou-se por utilizar a solução de KCl pois, além das vantagens apresentadas, possui menor custo.

Para o Mg, melhores resultados foram obtidos usando a chama ar/C_2H_2 . Com relação ao uso de supressor de ionização ou agente liberador, o La não foi indicado, pois apresentou maior diferença entre a sensibilidade da curva analítica e a da curva de adição de analito. Já os demais testes, com e sem supressores de ionização apresentaram semelhança nas duas curvas, optando-se então, por utilizar a amostra sem adição de supressor de ionização ou agente liberador, diminuindo assim o custo da análise e o risco de contaminação.

Para o Sr, observamos que a maior sensibilidade foi obtida com a chama N_2O/C_2H_2 e maior similaridade entre as duas curvas foi obtida utilizando o KCl 0,4% m/v ou o CsCl 0,1% m/v como supressor de ionização. Entretanto, assim como o verificado para determinação de Ca, apesar de ambos os supressores de ionização serem indicados optou-se por utilizar a solução de KCl devido ao seu menor custo.

4.5.2. Otimização dos parâmetros operacionais

A taxa de aspiração, as vazões de combustível e oxidante e a altura do queimador foram otimizadas no modo univariado para a obtenção de uma máxima resposta analítica, utilizando uma amostra de água de produção. Os valores otimizados são mostrados na Tabela 36.

Tabela 36. Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção por F AAS.

Analito	Fluxo do nebulizador (mL min ⁻¹)	Altura do queimador (mm)	Fluxo combustível (L h ⁻¹)	Comb./Ox.
Ca	3,5	6,0	65	0,118
Mg	3,5	5,0	70	0,112
Sr	3,5	6,0	180	0,409

Nas condições otimizadas, observaram-se as melhores relações sinal/ruído e os menores desvios padrão.

4.5.3. Método de Calibração

Utilizando as condições escolhidas, observou-se a similaridade entre as sensibilidades das curvas analíticas e as curvas de adição de analito (Tabela 35), sendo possível utilizar a curva analítica aquosa para calibração dos procedimentos.

Bons ajustes quanto à linearidade foram observados para todas as curvas analíticas investigadas, apresentando coeficientes de correlação maiores ou iguais a 0,998 (Tabela 35).

4.5.4. Performance analítica

Os valores de LOD e de LOQ, para os procedimentos desenvolvidos no F AAS, foram calculados de acordo com a definição IUPAC⁸³. Os desvios padrão considerados foram os do branco da respectiva curva analítica. Os valores de LOD, LOQ e as concentrações características (C_0), para os procedimentos desenvolvidos, são mostrados na Tabela 37.

Tabela 37. Figuras analíticas de mérito para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção por F AAS.

Parâmetros	Ca	Mg	Sr
LOD ($\mu\text{g mL}^{-1}$) do método	0,0435	0,0256	0,0254
LOD ($\mu\text{g mL}^{-1}$) na amostra	87,1	128	7,61
LOQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) na amostra	290	426	23,35
Conc. Característica ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,114	0,0675	0,0885

Observando os valores de LOD e LOQ obtidos, pode-se notar o alto valor destes parâmetros. Estes valores possuem essa grandeza, pois consideram os altos fatores de diluição utilizados. Entretanto, estes valores são adequados, pois as amostras possuem um alto teor dos elementos em estudo.

4.5.5. Exatidão

A verificação da exatidão dos procedimentos desenvolvidos foi realizada através de estudos de recuperação para Ca, Mg e Sr em amostras de água de produção e pela realização de análises por procedimentos comparativos.^{79,80}

Para os estudos de recuperação, adicionou-se às amostras de água de produção uma quantidade de padrão inorgânico de Ca, de Mg ou de Sr. Após isto as amostras foram homogeneizadas e então diluídas para determinação por F AAS. A Tabela 38 mostra a eficiência da recuperação para os procedimentos desenvolvidos.

Tabela 38. Teste de recuperação de Ca, Mg e Sr em amostras de água de produção.

Analito	Amostra	Adição ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recuperação	
			Conc. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	%
Ca	A	2000	2105 \pm 61	106 \pm 2
	B	2000	1952 \pm 128	100 \pm 5
	C	2000	1917 \pm 125	96 \pm 6
Mg	A	500	553 \pm 44	108 \pm 8
	B	500	500 \pm 20	100 \pm 4
	C	500	595 \pm 27	99 \pm 5
Sr	A	300	334 \pm 24	111 \pm 8
	B	300	271 \pm 37	94 \pm 10
	C	300	321 \pm 17	107 \pm 6

Foram obtidos bons valores de recuperação (94% a 111%), indicando não haver expressiva interferência dos efeitos de matriz para a determinação de Ca, Mg e Sr nas amostras.

Foram realizadas também, análises de dez amostras pelos procedimentos desenvolvidos e pelos métodos padrão, ASTM D 511-08 (Teste B)⁷⁹ para Ca e Mg, e ASTM D 3352-08⁸⁰ para Sr. Os resultados estão mostrados na Tabela 39.

Analisando os resultados obtidos para os procedimentos desenvolvidos e para os procedimentos padrão^{79,80} verificamos que não há diferença significativa (test-t, $p < 0,05$) entre esses resultados, reforçando a boa exatidão dos procedimentos desenvolvidos.

Vale ressaltar também que não existe uma norma que regulamenta a análise de água de produção, que apresenta além de alto teor salino, uma quantidade considerável de compostos orgânicos. Por esse motivo buscou-se uma norma que mais se aproximasse desta matriz, que neste caso foram as normas ASTM D 511-08⁷⁹ e D 3352-08⁸⁰, que determinam Ca, Mg e Sr em amostras de águas salobra, águas do mar e salmouras. Outro fator que dificulta a validação do procedimento é a inexistência de um material certificado de referência.

Tabela 39. Concentração de Ca, Mg e Sr em amostras de água de produção obtidas pelos procedimentos desenvolvidos e pelos procedimentos padrão ASTM D 511-08 e ASTM D 3352-08.

Amostra	Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Procedimento	ASTM	Procedimento	ASTM	Procedimento	ASTM
	Desenvolvido	D 511-08	Desenvolvido	D 511-08	Desenvolvido	D 3352-08
01	6622 \pm 105	6799 \pm 74	838 \pm 12	773 \pm 28	575 \pm 26	583 \pm 20
02	6838 \pm 108	6720 \pm 83	864 \pm 19	808 \pm 33	609 \pm 18	579 \pm 3
03	5848 \pm 143	5691 \pm 105	601 \pm 12	453 \pm 8	506 \pm 25	480 \pm 10
04	5227 \pm 62	5057 \pm 88	824 \pm 10	896 \pm 25	436 \pm 37	428 \pm 7
05	6980 \pm 68	6912 \pm 92	837 \pm 30	864 \pm 25	584 \pm 19	579 \pm 6
06	191 \pm 17	190 \pm 21	< 128	< 128	< 7,61	< 7,61
07	7265 \pm 281	7020 \pm 116	886 \pm 34	782 \pm 25	643 \pm 31	593 \pm 7
08	4720 \pm 101	5294 \pm 101	742 \pm 20	748 \pm 14	572 \pm 51	574 \pm 15
09	6963 \pm 99	6568 \pm 119	835 \pm 13	820 \pm 12	579 \pm 19	591 \pm 6
10	6144 \pm 82	5534 \pm 69	661 \pm 11	673 \pm 7	465 \pm 22	459 \pm 3

Uma grande vantagem dos procedimentos desenvolvidos em relação aos procedimentos padrão utilizados, é que os procedimentos desenvolvidos puderam ser calibrados utilizando curvas analíticas aquosas, enquanto que para os procedimentos padrão para Ca e Mg⁷⁹ são necessárias construção de curvas de adição de analito, que requerem maior quantidade de amostra e maior tempo de análise.

Com o intuito de verificar a existência de correlação entre as concentrações de Ca, Mg e Sr nas amostras de água de produção, testes de correlação foram realizados, utilizando o software de estatística *Minitab*⁸⁴ (Tabela 40) com os valores de concentração obtidos pelos procedimentos desenvolvidos (Tabela 39).

Tabela 40. Variáveis e valores de correlação obtidos nas amostras de água de produção.

Variáveis	Coefficiente de correlação (r)
Ca e Mg	0,923
Ca e Sr	0,946
Mg e Sr	0,940

Utilizando a classificação de Dancey e Reidy (2005)⁸⁵ para Ca e Mg, Ca e Sr e para Mg e Sr foi verificada uma correlação forte para estas três relações. A forte correlação entre os teores de Ca e Mg era esperada, uma vez que os reservatórios de origem dessas amostras (reservatórios carbonáticos) são constituídos majoritariamente por calcários e dolomitas (carbonato misto de Ca e Mg).^{2,3} A forte correlação entre os teores de Ca e Sr e entre Mg e Sr pode ser explicada levando em consideração que geralmente minerais de estrôncio, como a estroncianita (carbonato de estrôncio), também são encontrados agregados a esses reservatórios.⁴

Apesar da correlação forte entre as concentrações de Ca, Mg e Sr nas amostras de água de produção, recomenda-se que mais estudos sejam realizados com um número maior de amostras para que sejam confirmadas estas correlações.

5. CONCLUSÕES

Os procedimentos desenvolvidos para a determinação de Ca, Mg, Sr e Ba em amostras de petróleo por AAS, após formação de emulsão, podem ser considerados como boas alternativas de análise. Além de se obter a estabilização dos analitos pela formação de emulsão foi possível efetuar a calibração com padrão inorgânico para todos os elementos estudados, após a otimização dos procedimentos. Os resultados para os testes de recuperação (96-104%) e os resultados das figuras de mérito, indicaram boa sensibilidade e exatidão dos procedimentos. Não foi observada diferença significativa (test-t, $p < 0,05$) entre os resultados obtidos pelos procedimentos desenvolvidos e os valores de referência do CRM.

Para determinação de Cr, através da análise dos três procedimentos estudados, pode-se concluir que, o procedimento desenvolvido utilizando a diluição da amostra com tolueno não é recomendável para amostras com o grau API menor que 15, pois apresentou alta instabilidade da solução e rápida separação de fases. Já os outros dois procedimentos desenvolvidos apresentaram melhor performance para todo o grupo de amostras analisadas (grau API variando de 8 a 38), sendo que a amostragem direta é mais indicada devido ao menor LOD, maior simplicidade e menor risco de perda e/ou contaminação e por não utilizar reagentes e/ou solventes tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Os resultados para os testes de recuperação (98-102%) e os resultados das figuras de mérito indicaram boa sensibilidade e exatidão dos procedimentos. Não foi observada diferença significativa (test-t, $p < 0,05$) entre os resultados obtidos pelos procedimentos desenvolvidos e pelo procedimento comparativo, e entre os valores obtidos e o valor de referência do CRM.

Vale ressaltar que, ao contrário dos procedimentos já existentes, os procedimentos desenvolvidos neste trabalho para análise de petróleo são aplicáveis para amostras de diferentes características: petróleos leves, médios e pesados (ampla faixa de grau API).

Os procedimentos desenvolvidos para a determinação de Ca, Mg e Sr em água de produção por F AAS, mostraram-se como boa alternativa de análise, pois são procedimentos simples, que não requerem digestão da amostra e nem a calibração através de curvas de adição de analito. Além disso, os procedimentos apresentaram

sensibilidade adequada. Não foi observada diferença significativa (test-t, $p < 0,05$) entre os resultados obtidos pelos procedimentos desenvolvidos e os valores obtidos utilizando os procedimentos padrão ASTM D 511-08 e ASTM D 3352-08. Aliado a isto, os bons resultados para os testes de recuperação (94-111%) indicaram a boa exatidão dos procedimentos desenvolvidos.

Um estudo preliminar verificou uma correlação forte ($r > 0,7$) entre as concentrações de Ca e Mg e entre as concentrações de Mg e Ba em petróleo, e entre as concentrações de Ca, Mg e Sr em água de produção. Porém, devido ao pequeno número de amostras analisadas, estudos mais direcionados a este objetivo com maior número de amostras são requeridos para se confirmar essas correlações.

Além disso sugere-se como trabalhos futuros os estudos de correlação entre as concentrações de Ca, Mg e Sr entre as amostras de petróleo e de água de produção e a caracterização dos diversos poços e campos de petróleo através da concentração dos elementos estudados neste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

1. SPADINI, A. R.; MARÇAL, R. A. Porosidade em reservatórios carbonáticos: algumas considerações. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **13**, 129-138, 2005.
2. PETERSON, M. N. A. The mineralogy and petrology of upper Mississippian carbonate rocks of the Cumberland Plateau in Tennessee. *The Journal of Geology*, **70**, 1-31, 1962.
3. ALVES, J. L. D.; COELHO, L. C. ; BAUD, P. ; GUEVARA Jr., N. O. ; WONG, T. F. Estabilidade de poços em rochas carbonáticas. In: 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007, Campinas – SP.
4. MACKAY, E. J.; JORDAN, M. M.; TORABI, F. Predicting Brine Mixing Deep Within the Reservoir, and the Impact on Scale Control in Marginal and Deepwater Developments. In: International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 2002, Louisiana. p.17
5. ARAI, A.; DUARTE, L. R. **Estudo da formação de incrustações carbonáticas**. Projeto de Graduação. Curso de Engenharia de Petróleo da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. 48 p.
6. REBESCHINI, J. **Avaliação de Aditivos Químicos para Dissolver Incrustação Inorgânica de Sulfato de Bário em Poços de Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Petróleo da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. 120 p.
7. GREIBROKK, T.; LUNDANES, E.; NORLI, H. R.; DYRSTAD, K.; OLSEN, S. D. Experimental simulation of oil migration — Distribution effects on organic compound groups and on metal/metal ratios. *Chem. Geol.*, **116**, 281-299, 1994.
8. DILL, H. Metallogenesis of early Paleozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (northern Bavaria-Federal Republic of Germany). *Econ. Geol.*, **81**, 889-903, 1986.
9. JONES, B.; MANNING, D. A. C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, **111**, 111-129, 1994.

10. ODERMATT, J. R.; CURIALE, J. A. Organically bound metals and biomarkers in the Monterey Formation of the Santa Maria Basin, California. *Chem. Geol.*, **91**, 99-113, 1991.
11. LO MÓNACO, S.; LÓPEZ, L.; ROJAS, H.; GARCIA, D.; PREMOVIC, P.; BRICEÑO, H. Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, Southwestern Venezuelan Basin. *Org. Geochem.*, **33**, 1593-1608, 2002.
12. WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **62**, 131–140, 2005.
13. CHWASTOWSKA, J.; SKWARA, W.; STERLINSKA, E.; PSZONICKI, L. Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **66**, 1345-1349, 2005.
14. ACHUDUME, A. C. The Effect of Petrochemical Effluent on the Water Quality of Ubeji Creek in Niger Delta of Nigeria. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **83**, 410-415, 2009.
15. DELAUNE, R. D.; MULBAH, C.; DEVAI, I.; LINDAU, C. W. Effect of chromium and lead on degradation of South Louisiana crude oil in sediment. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **33**, 527-546, 1998.
16. DITTERT, I. M.; SILVA, J. S. A.; ARAUJO, R. G. O.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B., BECKER-ROSS, H. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **64**, 537–543, 2009.
17. KARCHMER, J. H.; GUNN, E. L. Determination of trace metals in petroleum fractions. *Anal. Chem.*, **24**, 1733-1741, 1952.
18. MILNER, O. I.; GLASS, J. R.; YURICK, A. N. Determination of trace metals in crudes and other petroleum oils. *Anal. Chem.*, **24**, 1728-1732, 1952.
19. BALL, J. S.; WENGER, W. J.; HYDEN, H. J.; HERR, C. A.; MYERS, A. T. Metal content of twenty-four petroleums. *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 553–557, 1960.

20. HARDAWAY, C.; SNEDDON, J.; BECK, J. N. Determination of Metals in Crude Oil by Atomic Spectroscopy. *Anal. Lett.*, **37**, 2881–2899, 2004.
21. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P.; SZATMARIB, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions, *Spectrochim. Acta B*, **57**, 1979–1990, 2002.
22. OLIVEIRA, E. P.; SANTELLI, R. E.; CASELLA, R. J. Combined use of Pd and HF as chemical modifiers for the determination of total chromium in produced waters from petroleum exploration by ET AAS. *Microchem. J.*, **89**, 116–122, 2008.
23. SZKLO, A.; ULLER, V. C. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008. 50 p.
24. DITTERT, I. M. **Desenvolvimento de métodos para a determinação simultânea de cromo e ferro e de cobalto e vanádio em óleo cru usando análise direta por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite.** Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. 50 p.
25. ATHAYDE, G. P. B. **Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AAS.** Tese de doutorado. Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. 183 p.
26. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q.; CAMPOS, R. C.; GRINBERG, P.; BRANDÃO, G. P. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, **62**, 939–951, 2007.
27. 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 detergentless Microemulsions. *Microchem. J.*, **82**, 137–141, 2006.
28. THOMAS, J. E. Fundamentos da Engenharia do Petróleo. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 271 p.

29. SPEIGHT, J.G. Handbook of Petroleum Product Analysis. 1ª Ed. New Jersey: John Wiley & Sons , 2002. 454 p.
30. FAHIM, M.; AL-SAHHAF, T.; ELKILANI, A. Fundamentals of Petroleum Refining. 1ª Ed. Oxford: Elsevier Science, 2010. 496 p.
31. ULLER, V. C. **Oportunidades e Desafios da Colocação de Óleos Brasileiros no Mercado Internacional: O Refino e o Mercado Norte-Americano de Combustíveis.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. 226 p.
32. WINTER, A. **Caracterização de Frações Ultra-Pesadas de Petróleo Nacional por meio do Processo de Destilação Molecular.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007. 137 p.
33. MATAR, S.; HATCH, L. F. Chemistry of Petrochemical Processes. 2ª Ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2001. 392 p.
34. RAY, J. P.; ENGELHARDT, F. R. Produced water: technological/environmental issues and solutions. New York: Plenum Publishing Corporation, 1993. 632p.
35. UTVIK, T. I. R. Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the north sea. *Chemosphere*, **39**, 2593-2606, 1999.
36. GONZÁLEZ, M. C.; RODRIGUEZ, A. R.; GONZÁLEZ, V. Determination of vanadium, nickel, iron, copper, and lead in petroleum fractions by atomic absorption spectrophotometry with a graphite furnace, *Microchem. J.*, **35**, 94-106, 1987.
37. TURUNEN, M.; PERÄNIEMI, S.; AHLGRÉN, M.; WESTERHOLM, H. Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic absorption spectrometry after acid digestion. *Anal. Chim. Acta*, **311**, 85-91, 1995.
38. ZIEBA-PALUS, J. Examination of used motor oils by flame AAS for criminalistic purposes: a diagnostic study. *Forensic Science International*, **91** 171–179, 1998.

39. AUCÉLIO, R. Q.; SOUZA, R. M.; CAMPOS, R. C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, **62**, 952-961, 2007.
40. 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 products using atomic spectrometric techniques. *Talanta*, **72**, 349-359, 2007.
41. LEPRI, F. G.; WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; SILVA, A. F.; VALE, M. G. R.; HEITMANN, U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **558**, 195-200, 2006.
42. BRANDÃO, G. P.; CAMPOS, R. C.; CASTRO, E. V. R.; JESUS, H. C. Direct determination of nickel in petroleum by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 2249-2253, 2006.
43. LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; CASTRO, E. V. R. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) using microemulsion as sample preparation. *Microchem. J.*, **96**, 180-185, 2010.
44. NAKAMOTO, Y.; ISHIMARU, T.; ENDO, N.; MATSUSAKI, K. Determination of Vanadium in Heavy Oils by Atomic Absorption Spectrometry Using a Graphite Furnace Coated with Tungsten. *Anal. Sci.*, **20**, 739-741, 2004.
45. BRANDÃO, G. P.; CAMPOS, R. C.; CASTRO, E. V. R.; JESUS, H. C. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, **62**, 962-969, 2007.
46. YANG, H. J.; YE, X. S.; LI, B.; WU, Z. J.; LI, W. Determination of lithium in the oil field water by flame atomic absorption spectrometry. *Spectroscopy and spectral analysis*, **29**, 263-267, 2009.
47. ACAR, O.; TÜRKERB, A. R.; KILIÇ, Z., Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Iron, Magnesium, Strontium and Zinc in Human Teeth Using La + K Mixture. *Acta Chim. Slov.*, **55**, 462-467, 2008.

48. NOËL, L.; CARL, M.; VASTEL, C.; GUÉRIN, T. Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium content in milk products by flame atomic absorption spectrometry (FAAS): A joint ISO/IDF collaborative study. *International Dairy Journal*, **18**, 899–904, 2008.
49. HON, P. Q.; LAU, O. W.; MOK, C.S. Direct determination of metals in lubricating oils using atomic-absorption spectrometry and aqueous inorganic standards. *Analyst*, **105**, 919-921, 1980.
50. WITTMAN, Z. Direct determination of calcium, magnesium and zinc in lubricating oils and additives by atomic-absorption spectrometry using a mixed solvent system. *Analyst*, **104**, 156-160, 1979.
51. PLATTEAU, O.; CARRILLO, M. Determination of metallic elements in crude oil-water emulsions by flame AAS. *Fuel*, **74**, 761-767, 1995.
52. ANZALONE, S.; BOTTARI, E.; FESTA, M. R. ANZALONE, S.; BOTTARI, E.; FESTA, M. R. Determination of oligoelements in wheat. *Anal. Chim. Acta*, **343**, 241–249, 1997.
53. FILHO, V. R. A.; NETO, J. A. G. Evaluation of lubricating oil preparation procedures for the determination of Al, Ba, Mo, Si and V by high-resolution continuum source FAAS. *Anal. Sci.*, **25**, 95-100, 2009.
54. UDOH, A.P. Determination of calcium, magnesium and zinc in unused lubricating oils by atomic absorption spectroscopy. *Talanta*, **42**, 1827–1831, 1995.
55. HOLDING, S.T.; MATTHEWS, P. H. D. The use of a mixed-solvent system for the determination of calcium and zinc in petroleum products by atomic-absorption spectroscopy. *Analyst*, **97**, 189-194, 1972.
56. SKOOG, W.; HOLLER, C. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª Edição norte-americana. São Paulo: Editora Thomson, 2006. 1124 p.
57. WELZ, B. Atomic Absorption Spectrometry. 2ª Ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985. 506 p.

58. FILHO, V. R. A.; CALDAS, N. M.; RAPOSO JR., J. L.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E.; NETO, J. A. G. Simultaneous determination of Ba, Cr, Mo (Group 1), and Cu, Fe, Ni, and Pb (Group 2) in commercial fuel ethanol by graphite furnace AAS. *At. Spectrosc.*, **29**, 230-235, 2008.
59. NOWKA, R.; MARR, I. L.; ANSARI, T. M.; MÜLLER, H. Direct analysis of solid samples by GFAAS – determination of trace heavy metals in barytes. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **364**, 533-540, 1999.
60. GONÇALVES, A. M.; FERNANDES, K. G.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A. Determination and fractionation of barium in Brazil nuts. *J. Braz. Chem. Soc.*, **20**, 760-769, 2009.
61. BISHOP, J. K. B. Determination of barium in seawater using vanadium/silicon modifier and direct injection graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **62**, 553-557, 1990.
62. EPSTEIN, M. S. Direct determination of barium in sea and estuarine water by graphite furnace atomic spectrometry. *Anal. Chem.*, **51**, 915-918, 1979.
63. STIGTER, J. B.; HAAN, H. P. M.; GUICHERIT, R.; DEKKERS, C. P. A.; DAANE, M. L. Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes. *Environ. Pollut.*, **107**, 451-464, 2000.
64. BOLZAN, R. C.; RODRIGUES L. F.; MATTOS, J. C. P.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Chromium determination in pharmaceutical grade barium sulfate by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction. *Talanta*, **74**, 119–124, 2007.
65. STUPAR, J.; DOLINGEK, F. Determination of chromium, Manganese, lead and cadmium in biological samples including hair using direct electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, **51**, 665-683, 1996.
66. VALE, M. G. R.; DAMIN, I. C. F.; KLASSEN, A.; SILVA, M. M.; WELZ, B.; SILVA, A. F.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; HEITMANN, U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-

source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, **77**, 131–140, 2004.

67. GINÉ, M. F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). 1ª Ed. Piracicaba: CENA, 1998. 148 p.

68. DALAI, T. K.; SARIN, M. Trace determination of strontium and barium in river waters by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using an ultrasonic nebulizer. *Geostandards Newsletter*, **26**, 301-306, 2002.

69. 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. J.*, **96**, 4–11, 2010.

70. LORD, C. J. Determination of trace metals in crude oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction. *Anal. Chem.*, **63**, 1594-1599, 1991.

71. SILVA, M. M.; DAMIN, I. C. F.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil. *Talanta*, **71**, 1877–1885, 2007.

72. WALKER, T. R.; YONG, S. D.; CRITTENDEN, P. D.; ZANG, H. Anthropogenic metal enrichment of snow and soil in north-eastern European Russia. *Environ. Pollut.*, **121**, 11-21, 2003.

73. BURGUERA, J. L.; AVILA-GÓMEZ, R. M.; BURGUERA, M.; SALAGER, R. A.; SALAGER, J. L.; BRACHO, C. L.; BURGUERA-PASCU, M.; BURGUERA-PASCU, C.; BRUNETTO, R.; GALLIGNANI, M.; PEÑA, Y. P. Optimum phase-behavior formulation of surfactant/oil/water systems for the determination of chromium in heavy crude oil and in bitumen-in-water emulsion. *Talanta*, **6**, 353-361, 2003.

74. UDOH, A. P.; THOMAS, S. A.; EKANEM, E. J. Application of p-xylenesulphonic acid as ashing reagent in the determination of trace metals in crude oil. *Talanta*, **39**, 1591-1595, 1992.

75. DÓREA, H. S.; BISPO, J. R. L.; ARAGÃO, K. A. S.; CUNHA, B. B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J. P. H.; ROMÃO, L. P. C.; GARCIA, C. A. B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchem. J.*, **85**, 234-238, 2007.
76. TANGEN, A.; LUND, W.; FREDERIKSEN, R.B. Determination of Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ in mixtures of seawater and formation water by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, **767**, 311-317, 1997.
77. AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J., Comparative study of electrothermal atomic absorption spectrometric methods for the determination of silver in used lubricating oils. *Analyst*, **125**, 1673-1679, 2000.
78. ASTM D 7691-11, Standard test method for multielement analysis of crude oils using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), 2011, 10 p.
79. ASTM D 511-08, Standard test methods for calcium and magnesium in water, 2008, 9 p.
80. ASTM D 3352-08, Standard test method for strontium ion in brackish water, seawater, and brines, 2008, 5 p.
81. AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J; WELZ , B. Sequential determination of Sb and Sn in used lubricating oil by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as a permanent modifier and microemulsion sample introduction. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1389-1393, 2000.
82. BIANCHIN, L. **Uso de modificadores químicos permanentes na determinação de cádmio em suspensão de carvão por GF AAS convencional e de alta resolução.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. 51 p.
83. CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Anal. Chim. Acta*, **391**, 105-126, 1999.
84. MINITAB[®] STATISTICAL SOFTWARE, Versão 14, Minitab Inc., State College, Pennsylvania, 2003.

85. DANCEY, C.; REIDY, J. Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows. 3ª Ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 608 p.