

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Desenvolvimento de metodologia para quantificação de elementos-traço em
petróleo usando espectrômetro de massa de duplo foco com plasma
indutivamente acoplado (ICP-MS de duplo foco)

Jucelaine Poletti

Porto Alegre, dezembro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JUCELAINE POLETTI

Desenvolvimento de metodologia para quantificação de elementos-traço em
petróleo usando espectrômetro de massa de duplo foco com plasma
indutivamente acoplado (ICP-MS de duplo foco)

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

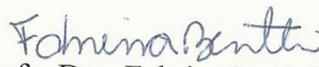
Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes
Orientador

Porto Alegre, dezembro de 2014.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2012 e agosto de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Diogo Pompéu de Moraes. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:


Profa. Dra. Dirce Pozebon


Profa. Dra. Sandra M. Maia


Profa. Dra. Fabrina R. S. Bentlin


Prof. Dr. Diogo P. de Moraes


Mestranda Jucelaine Poletti

*“A coisa mais bela que o homem pode experimentar
é o mistério. É esta a emoção fundamental que está
na raiz de toda ciência e arte.”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho.

À Prof. Dra. Juliana Marques do Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS, pela disponibilidade da estrutura e auxílio na execução do trabalho.

À Profa. Dra. Dirce Pozebon e a Profa. Dra. Solange Cadore por fazer parte da banca de qualificação contribuindo para a melhoria do trabalho com sugestões e discussões. À Profa. Dirce também pela orientação no estágio a docência obrigatório do programa de pós.

Aos colegas dos laboratórios D216, D217 e também do K219, pelos bons momentos de descontração nos almoços do RU, no café da física, no laboratório ou fora da UFRGS. Além de serem ótimos colegas de trabalho, agradeço por terem se tornado grandes amigos. Todos tiveram uma importante contribuição durante o período de realização do trabalho. Em especial a Camila Correa, uma das grandes amigas que o mestrado me presenteou, pelas conversas, auxílios nas apresentações e escritas, enfim pela amizade. Em especial, também, ao Marcelo Marcelo e ao Guilherme Scheffler pelas contribuições no trabalho através de boas discussões.

Agradeço também à minha família e aos amigos de sempre, pelo apoio, incentivo e compreensão nos momentos de ausência. Todos foram importantes ao seu modo para o bom desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, ao PPGQ-UFRGS e à CAPES pelo auxílio financeiro, que permitiu a realização do trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Abreviaturas	xi
Resumo.....	xiii
Abstract	xiv
1 Introdução.....	1
2 Objetivos	2
3 Revisão Bibliográfica.....	3
3.1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	3
3.2 Preparo de amostras.....	7
3.3 Petróleo.....	11
3.3.1 Composição química do petróleo.....	15
3.4 Determinação de elementos-traço em petróleo	17
4 Materiais e Métodos	21
4.1 Instrumentação.....	21
4.2 Materiais e reagentes	23
4.3 Preparo da amostra	24
5 Resultados e Discussão	27
5.1 Caracterização da amostra de petróleo	27
5.2 Avaliação de interferentes	28
5.3 Diluição da amostra com solvente orgânico.....	36
5.4 Decomposição por via úmida	37
5.4.1 Quantificação dos elementos-traço	39
5.5 Decomposição por via seca	44
6 Considerações Finais.....	48
7 Referências Bibliográficas	49

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema instrumental do ICP-MS de duplo foco. 1-interface, cones amostrador e skimmer; 2-lente iônica; 3-filtros de foco; 4-fenda de entrada; 5-separador eletromagnético; 6-separador eletroestático; 7-fenda de saída; 8-detector; 9-processador. Adaptado de Giebmann⁵. 7
- Figura 2. Janela de observação mostrando o sinal da solução de Cr na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, no modo de baixa resolução: A – sem adição de C, com intensidade aproximada de $1,1 \times 10^6$ cps; B – com adição de C (0,5%), com intensidade aproximada de $1,3 \times 10^6$ cps. 28
- Figura 3. Imagem dos sinais obtidos para a solução de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e 1,5% de C, na qual se observa o sinal do analito ^{52}Cr separado daquele do interferente $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, para (A) média e (B) alta resolução. 30
- Figura 4. Imagem dos sinais obtidos para a solução com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ti com a presença de 0,5% de S, na qual se observa o sinal do analito ^{48}Ti separado daquele do interferente $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$, para (A) média e (B) alta resolução. 32
- Figura 5. Imagem dos sinais obtidos para a solução com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de V e 1,5% de Cl, na qual se observa o sinal analito ^{51}V separado daquele do interferente $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, para (A) média e (B) alta resolução. 34
- Figura 6. Imagem dos sinais obtidos para a solução com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu e 1,5% de Na, na qual se observa o sinal do analito ^{63}Cu separado daquele do interferente $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$, para (A) média e (B) alta resolução. 35
- Figura 7. Imagem dos sinais obtidos para a solução com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de As e 1,5% de Cl, na qual se observa o sinal do analito ^{75}As separado daquele do interferente $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ para o modo de alta resolução. 35
- Figura 8. Cone de amostragem: (A) com deposição de carbono; (B) sem deposição de carbono. 37

Figura 9. Soluções obtidas a partir da amostra decomposta mediante os procedimentos: (A) frasco aberto com aquecimento convencional; (B) frasco fechado com aquecimento convencional; (C) frasco fechado assistida por micro-ondas e HNO₃; (D) frasco fechado assistida por micro-ondas e HNO₃ e H₂O₂..... 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem da primeira (M^+) e segunda (M^{++}) ionização de alguns elementos em um plasma de Ar (Adaptado de Giné ¹¹).	4
Tabela 2. Principais espécies poliatômicas interferentes formadas a partir da matriz do petróleo na técnica de ICP-MS. ^{10,12}	6
Tabela 3. Faixas de temperatura para destilação das frações do petróleo (Adaptado de Speight ¹).	14
Tabela 4. Normas ASTM para quantificação de elementos-traço em petróleo.	17
Tabela 5. Parâmetros instrumentais do ICP-MS de duplo foco utilizado e condições estabelecidas.	22
Tabela 6. Parâmetros operacionais e acessórios utilizados nas determinações por ICP OES.	23
Tabela 7. Propriedades físico-químicas do petróleo analisado.	27
Tabela 8. Intensidades dos sinais obtidos para ⁵² Cr, no modo de baixa resolução, com a adição de diferentes quantidades de C, obtendo-se as concentrações indicadas.	29
Tabela 9. Intensidades dos sinais obtidos no modo de baixa resolução, para ⁴⁸ Ti em presença de diferentes concentrações de S.	31
Tabela 10. Intensidades dos sinais obtidos com o ICP-MS de duplo foco operando no modo de baixa resolução para ⁵¹ V em presença de diferentes concentrações de Cl.	33
Tabela 11. Intensidades dos sinais obtidos com o ICP-MS de duplo foco operando no modo baixa resolução para ⁶³ Cu em presença de diferentes concentrações de Na.	33
Tabela 12. Intensidades dos sinais obtidos para ⁷⁵ As para soluções com diferentes concentrações de Cl, nos modos de baixa resolução (BR) e média resolução (MR).	34
Tabela 13. Resultados encontrados (n=3) na amostra decomposta com os procedimentos: com aquecimento convencional (A – frasco aberto; B – frasco fechado); frasco fechado com aquecimento por radiação micro-ondas (C – com HNO ₃ ; e D – com HNO ₃ e H ₂ O ₂).	40

Tabela 14. Resultados do teste ANOVA (valores de p) para comparação dos diferentes procedimentos de decomposição por via úmida (A, B, C e D).	41
Tabela 15. Resultados obtidos com o teste <i>t-student</i> (valores de p) para comparação das médias obtidas com os procedimentos de decomposição com aquecimento por micro-ondas C (com HNO ₃) e D (com HNO ₃ e H ₂ O ₂).	41
Tabela 16. LD e LQ para os diferentes procedimentos e coeficientes angulares (a) das curvas de calibração.....	42
Tabela 17. Resultados da análise do material de referência certificado NIST 1634c (n=3), decomposto mediante procedimento B.	43
Tabela 18. Resultados da análise do material de referência certificado HU-1 (n=3), decomposto mediante procedimento C.	44
Tabela 19. Concentrações dos elementos encontradas na amostra decomposta por via seca (n=3).	45
Tabela 20. LDs e LQs para a decomposição por via seca.....	46
Tabela 21. Valores de p obtidos no teste <i>t-student</i> para comparação das médias obtidas com os procedimento D (decomposição por via úmida com aquecimento por micro-ondas com HNO ₃ e H ₂ O ₂) e E (decomposição por via seca).....	46

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – espectrometria de absorção atômica, do inglês, *atomic absorption spectrometry*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ANOVA – Análise de variância, do inglês, *analysis of variance*

API – *American Petroleum Institute*

BR – Baixa resolução

CV-GF AAS – espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e geração de vapor frio, do inglês, *cold vapor graphite furnace atomic absorption spectrometry*

CV-AAS – espectrometria de absorção atômica e geração de vapor frio, do inglês, *cold vapor atomic absorption spectrometry*

cps – contagens por segundo

EIA – *Energy Information Administration*

FAAS – espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*

ICP – plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma*

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

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

LA-ICP-MS – ablação a laser em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

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

MR – média resolução

MS – espectrometria de massa, do inglês, *mass spectrometry*

NAA – análise por ativação de nêutrons, do inglês, *neutron activation analysis*

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

PFA – polímero perfluoroalcóxido

PTFE – polímero politetrafluoretileno ou teflon[®]

RSD – desvio padrão relativo

SS-GF AAS – análise direta de sólidos em espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, *solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*

XRF – espectrometria de fluorescência de raios-X, do inglês, *X-ray fluorescence*

RESUMO

Neste trabalho, a quantificação de elementos-traço em petróleo foi efetuada empregando-se ICP-MS de duplo foco após o estudo de diferentes métodos de decomposição de amostras. A solução resultante obtida após a decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas foi, também, utilizada para avaliar a formação de espécies poliatômicas no plasma. Os resultados obtidos permitiram a escolha de um modo de resolução adequado para quantificação dos analitos sem interferência das espécies poliatômicas. Desta forma, os isótopos ^7Li , ^{24}Mg , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{75}As , ^{88}Sr , ^{96}Mo , ^{98}Mo e ^{111}Cd foram monitorados para a quantificação destes elementos no petróleo utilizando o espectrômetro nos modos de baixa e média resolução. A exatidão foi avaliada mediante análise de materiais de referência certificados, sendo observada concordância superior a 95% entre os valores certificados e os encontrados para a maioria dos elementos. Comparando-se os resultados obtidos para os diferentes métodos de preparo de amostras, foi observado que a decomposição em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas foi a mais eficiente na oxidação dos compostos orgânicos. Neste caso o carbono residual nos digeridos foi de cerca de 12%, com o uso de uma mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Adicionalmente, a decomposição por via seca e a diluição com solvente orgânico também foram avaliadas, para as quais foram observados alguns inconvenientes, como volatilização de analitos e deposição de carbono na interface do espectrômetro, respectivamente. Os limites de detecção foram inferiores a 10 ng g^{-1} para a maioria dos elementos avaliados.

ABSTRACT

In this work, the quantification of trace elements in crude oil was performed using a double focusing ICP-MS after evaluation of digestion methods. The resultant solution obtained after wet digestion in closed vessels by microwave heating was also used to evaluate interferences caused by polyatomic species on plasma. These results allowed the choice of suitable resolution on double focusing ICP-MS to avoid the polyatomic interferences. The isotopes ^7Li , ^{24}Mg , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{75}As , ^{88}Sr , ^{96}Mo , ^{98}Mo and ^{111}Cd were used to these elements quantification in crude oil sample using the spectrometer in low and medium resolution. Accuracy was evaluated using certified reference materials and results better than 95% were obtained. Comparing the methods used for sample digestion it was observed that high efficiency of oxidation of organic compounds was obtained when wet digestion in closed vessels under microwave heating was used and residual carbon content in digests was about 12% using a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide. Additionally, dry ashing and dilution of samples in organic solvents methods were also evaluated and some inconvenients were observed as analytes volatilization and carbon deposition in the interface of the spectrometer, respectively. Limits of detection were lower than 10 ng g^{-1} for most of analytes.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia utilizada como combustível, por isso é de fundamental importância na economia mundial. É definido como uma mistura natural de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, contendo também compostos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Ao nível de traços, contém metais e metalóides que geralmente são encontrados na forma de cloretos, sulfetos ou complexos organometálicos. A composição do petróleo se diferencia devido ao processo de formação geológica, localização, idade da formação e profundidade. A presença de metais ocorre de forma natural ou pela adição no processo de produção, transporte e armazenamento. A determinação de elementos-traço em petróleo é de suma importância para a indústria petroquímica, pois a presença dos mesmos pode afetar o processo de refino, causando corrosão dos dutos e reatores, envenenamento de catalisadores, emissão de gases poluentes, contaminação dos derivados, entre outros.^{1,2}

Hoje existem algumas técnicas analíticas de análise química de metais e metalóides que permitem a introdução direta da amostra na fonte de íons ou átomos livres, sem necessidade de um prévio tratamento, como por exemplo o estudo de Oliveira *et al.*³. No entanto, a grande maioria das técnicas de espectrometria atômica, atualmente empregadas, como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de absorção atômica (AAS), exigem uma etapa prévia de transformação da amostra para a forma de solução. Entre estas, a ICP-MS tem se destacado por apresentar alta sensibilidade e capacidade multielementar. No entanto, para quantificação de elementos-traço podem existir interferências por íons poliatômicos formados no plasma, que dependem da complexidade da amostra. Neste sentido, o uso do ICP-MS de duplo foco é vantajoso, pois estas interferências geralmente são resolvidas.⁴⁻⁶

Para a quantificação de elementos-traço em petróleo alguns estudos recomendam a análise direta após a diluição das amostras em solvente orgânico. Entretanto, a introdução de solvente orgânico no plasma é problemática, pois ocorre deposição de carbono na interface, diminuição da sensibilidade, extinção do plasma, entre outros.^{7,8} Desta forma, devido a complexidade da amostra, é necessário efetuar uma etapa de decomposição previamente à etapa de quantificação dos analitos.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo geral desenvolver um método para a quantificação de elementos-traço em petróleo por ICP-MS de duplo foco. Como objetivos específicos:

-Otimizar os parâmetros instrumentais e avaliar a resolução adequada para análise de elementos-traço sem a detecção da presença de espécies interferentes;

-Avaliar e comparar diferentes procedimentos de decomposição por via seca e por via úmida (sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas, sistema fechado com aquecimento convencional e sistema aberto com aquecimento convencional), bem como avaliar a possibilidade da análise direta da amostra dissolvida em solvente orgânico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

Pode-se dizer que a espectrometria de massa (MS) teve sua origem com os estudos de Thomson em 1910, mediante os quais foram identificados dois isótopos do neônio. Alguns anos mais tarde Thomson desenvolveu um espectrômetro de massa com o qual pode obter o primeiro espectro de massa dos isótopos do Ne de 20 e 22 unidades de massa atômica (u), determinando assim a razão isotópica de 9 partes do isótopo ^{20}Ne para 1 parte do isótopo ^{22}Ne .⁴

A técnica de MS foi sendo aprimorada com diferentes configurações e tipos de separadores de massa, o que possibilitou o estudo de uma grande variedade de isótopos existentes na natureza. Mas, apenas em 1968 é que a MS começou a ser mais utilizada devido ao uso do quadrupolo como separador de massa, tornando o equipamento mais barato e mais rápido. No entanto, para a análise inorgânica o maior avanço se deu pelo desenvolvimento de uma interface que permite unir o espectrômetro de massa com o plasma indutivamente acoplado (ICP) como fonte de íons, nos anos de 1980 a 1983.⁴

O ICP é um gás, geralmente argônio, parcialmente ionizado que contém elétrons e íons em movimento, em praticamente mesma concentração, a pressão atmosférica, que é mantido pela energia fornecida por uma fonte de radiofrequência que induz um campo magnético oscilante em uma bobina de indução. A temperatura do ICP varia de 5000 a 10000 K e a energia do plasma é transferida principalmente por colisões dos íons de Ar com os outros átomos. A energia de ionização do Ar é de 15,76 eV, que é suficiente para ionizar a maioria dos elementos, conforme exemplificado na Tabela 1.^{4,9,10}

Tabela 1. Porcentagem da primeira (M^+) e segunda (M^{++}) ionização de alguns elementos em um plasma de Ar (Adaptado de Giné¹¹).

Energia de ionização (eV)	Elementos		M^+ (%)	M^{++} (%)
	Íons +1	Íons +2		
< 7	Li, Na, Ca, Ti, V, Cr, Sr, In, Ba, Ce, La, Tl, U		90 a 100	
7 – 8	Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Pb		78 a 98	
8 – 9	B, Si, Cd		58 a 93	
9 – 10	Zn, As, Se		33 a 75	
10 – 11	S, Hg	Ba, Ce	14 a 33	2 a 10
11 – 12	C, Br	Ca, Sr, La	5	1 a 10
12 – 13		U		8 a 9
13 – 14	H, O, Cl	Ti	0,1 a 0,9	-
14 – 15	N	V	0,1	-
15 – 16	Ar	Mg, Mn, Pb	0,04	-

O processo de introdução da amostra no ICP é um fator importante a ser considerado, por afetar a precisão e exatidão dos resultados. Quando a amostra na forma líquida é introduzida no ICP, esta deve passar por um nebulizador para formar um aerossol (*spray*), cujas gotículas são em seguida selecionadas numa câmara de nebulização; as gotículas menores (com cerca de 10 μm de diâmetro) seguem para o ICP e as maiores são descartadas. Ao entrar no ICP, as gotículas selecionadas sofrem dessolvatação por aquecimento, formando um aerossol seco que é volatilizado, resultando em moléculas, átomos livres e íons que permanecem em equilíbrio.^{4,9,10}

Existem vários tipos de nebulizadores, no entanto os mais comuns são os pneumáticos e os ultrassônicos. Na nebulização ultrassônica as gotículas geradas são de menor tamanho, e ao sofrerem o processo de dessolvatação no nebulizador resulta em uma maior eficiência de introdução da amostra no ICP. No entanto, o consumo da solução da amostra é bem mais alto, quando comparada à nebulização pneumática. No caso do ICP-MS, para a nebulização pneumática como introdução da amostra no ICP, geralmente são utilizados micronebulizadores associados a câmaras de nebulização do tipo ciclônica ou *scott*.^{4,9,10}

Na análise por ICP-MS ocorre a produção de íons no plasma, que são conduzidos até um espectrômetro de massa por uma crescente redução da pressão atmosférica através de uma interface própria, geralmente constituída por dois cones: o amostrador e o *skimmer*, seguindo pela lente de extração onde é aplicado um potencial adequado para uma seleção inicial dos íons. No separador de massa, íons de diferentes razões massa/carga dos elementos são selecionados e posteriormente detectados.^{4,9,10}

Entre os equipamentos de ICP-MS comercializados atualmente, encontram-se diversas montagens instrumentais que podem ser diferenciadas basicamente pelo separador de massa: quadrupolo, setor eletromagnético (duplo foco), tempo de voo e *ion trap*. A montagem mais convencional utiliza um separador de massa do tipo quadrupolo. Entre as vantagens do quadrupolo estão o menor custo e a alta frequência analítica, fatores que são requisitos básicos para a quantificação de elementos-traço em análises de rotina.^{4,9,10}

Um dos problemas da quantificação por ICP-MS são as interferências, que podem ser divididas em físicas e espectrais. Algumas interferências físicas podem ser corrigidas com a diluição da amostra ou com a utilização de padrão interno. Já as interferências espectrais, que são as mais comuns, correspondem às interferências causadas por espécies poliatômicas que possuem a massa nominal do analito. Algumas destas interferências são exemplificadas na Tabela 2, para a matriz petróleo.

Para reduzir ou eliminar interferências espectrais podem ser usadas as seguintes alternativas: medir o sinal de outro isótopo do analito que não sofra interferência; correções matemáticas, que corrigem a interferência por meio da avaliação de outro isótopo do interferente; uso de cela de reação/colisão, onde se adiciona um gás para a quebra das moléculas dos íons poliatômicos interferentes por meio de colisões ou reações; ou uso de um equipamento com resolução capaz de separar o sinal do analito daquele do interferente.^{4,9,10}

Tabela 2. Principais espécies poliatômicas interferentes formadas a partir da matriz do petróleo na técnica de ICP-MS.^{10,12}

Espécies interferentes	Analito
$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$	^{24}Mg
$^{38}\text{Ar}^1\text{H}$	^{39}K
$^{32}\text{S}^{14}\text{N}^1\text{H}$	^{47}Ti
$^{32}\text{S}^{16}\text{O}, ^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}$	^{48}Ti
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}, ^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}, ^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}$	^{51}V
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}, ^{36}\text{S}^{16}\text{O}, ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$	^{52}Cr
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}, ^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}$	^{56}Fe
$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}, ^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}_2, ^{16}\text{O}^{44}\text{Ca}$	^{60}Ni
$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	^{63}Cu
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	^{75}As

O poder de resolução (R) de um separador de massa é representado pela equação:

$$R = m/\Delta m \quad (1)$$

onde m é a massa nominal de ocorrência de um sinal e Δm é a diferença de massa entre 2 sinais resolvidos.⁹ O separador de massa do tipo quadrupolo permite uma resolução de 0,7 a 1,0 u que corresponde em média a $R \cong 300$. Já o separador de massa do tipo duplo foco é composto por um separador eletromagnético seguido de um separador eletrostático, e pode chegar a $R \cong 10000$.⁴

No ICP-MS de duplo foco os íons produzidos no plasma, passam pela interface e são acelerados na região óptica para o separador de massa. O setor eletromagnético separa os íons segundo às diferentes razões massa/carga devido à diferença de energia potencial na presença do campo magnético, enquanto que o setor eletrostático separa os íons pela energia cinética em conformidade com as razões massa/carga, de acordo com o potencial elétrico aplicado. O equipamento utilizado neste trabalho possui configuração Nier-Johnson reversa onde, primeiramente, os íons passam pelo setor eletromagnético e depois pelo setor eletrostático e

são direcionados para o detector.^{5,6,9} A montagem instrumental do ICP-MS de duplo foco está esquematizada na Figura 1.

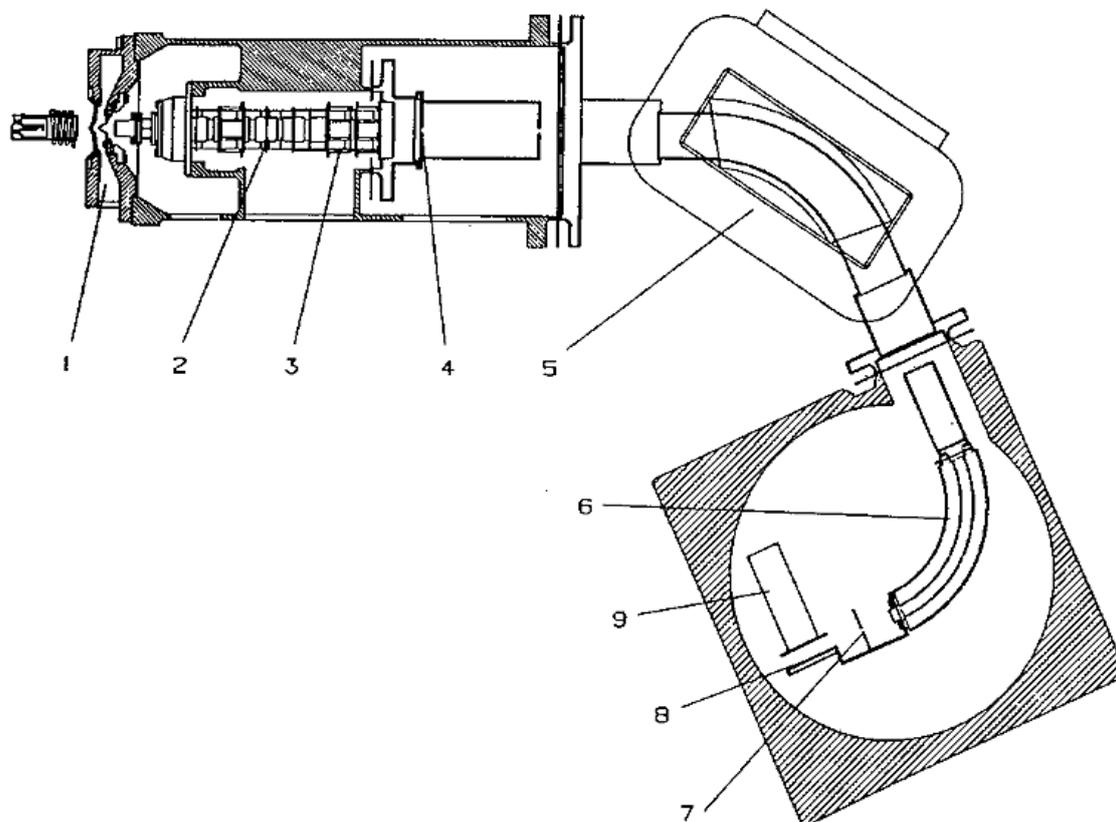


Figura 1. Esquema instrumental do ICP-MS de duplo foco. 1-interface, cones amostrador e skimmer; 2-lente iônica; 3-filtros de foco; 4-fenda de entrada; 5-separador eletromagnético; 6-separador eletroestático; 7-fenda de saída; 8-detector; 9-processador. Adaptado de Giebmann⁵.

3.2 PREPARO DE AMOSTRAS

O preparo da amostra tem a finalidade de transformá-la em uma solução, que possa ser introduzida adequadamente no equipamento, segundo a técnica analítica escolhida. Muitas vezes, o preparo tem o objetivo de converter o analito para uma forma detectável mais adequada ou separar o analito da matriz da amostra. Em uma análise química, o preparo de amostras é a etapa mais crítica, na qual se emprega mais tempo, sendo de maior custo e é a etapa mais susceptível a erros¹³ de diversas magnitudes, como, por exemplo, perda de analitos

por volatilização, contaminação por diversas fontes, decomposição ou dissolução incompleta, entre outros.^{14,15}

Algumas técnicas para quantificação de elementos-traço permitem a introdução direta da amostra, sem tratamento prévio como, por exemplo, análise por ativação neutrônica (NAA), análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SS-GF AAS), ablação a laser em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) e espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF). No entanto, as técnicas instrumentais comumente usadas, como espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), ICP OES e ICP-MS possuem sistemas de introdução da amostra na forma de solução. Desta forma, para a determinação do analito mediante tais técnicas é necessário um tratamento adequado das amostras. Em geral os métodos de decomposição são os mais utilizados e, idealmente, devem ser simples, rápidos, utilizar pequenos volumes de ácido, permitir a decomposição de grande número de amostras e, também, produzir resultados precisos e exatos.^{14,15} Os métodos de decomposição podem ser classificados, conforme adaptação de Knapp¹⁶, em:

1 - Fusão

2 - Combustão

- Em sistemas abertos

- Decomposição por via seca

- Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado (Cool Plasma Asher®)

- Combustão de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio

- Em sistemas fechados

- Frasco de combustão de Schöniger

- Bomba de combustão

- Combustão iniciada por micro-ondas

3 - Decomposição por via úmida

- Em sistemas abertos
 - Com aquecimento convencional
 - Aquecimento com radiação micro-ondas
- Em sistemas fechados
 - Com aquecimento convencional
 - Aquecimento com radiação micro-ondas
- Em sistemas em fluxo
 - Com aquecimento convencional
 - Aquecimento com radiação micro-ondas

Entre os métodos acima, apenas os que se aplicam para a decomposição de petróleo serão discutidos e abordados neste trabalho, que são: fusão, combustão em sistema aberto ou iniciada por micro-ondas e via úmida.

A fusão consiste no aquecimento da amostra a altas temperaturas (até 1200 °C) na presença de um fundente. Os compostos fundentes podem ser alcalinos (como carbonatos, boratos e hidróxidos) ou ácidos (como ácido bórico e dissulfatos). Também é possível o uso de fundentes oxidantes (fundentes alcalinos + peróxidos) ou redutores (fundentes alcalinos + redutores). A fusão é utilizada para amostras de difícil decomposição, como aquelas formadas por silicatos e óxidos, que não se decompõem facilmente em ácidos. Como desvantagens deste método estão o longo tempo de decomposição, a possibilidade de contaminações, a perda de analitos voláteis e o alto teor de sólidos dissolvidos na solução final.¹⁴

Os procedimentos de decomposição por via seca, ou também chamados de combustão, são recomendados para decomposição de amostras orgânicas, pois devido a alta temperatura empregada ocorre a oxidação completa dos compostos orgânicos. O carbono presente na amostra converte-se em CO₂, o hidrogênio em H₂O, o nitrogênio em óxidos de nitrogênio ou N₂, enquanto que os demais elementos presentes podem ser transformados em diferentes compostos inorgânicos (óxidos e sais).¹⁴

Um forno tipo mufla para decomposição por via seca em sistema aberto é usualmente empregado, onde ocorre a queima da fração orgânica da amostra com o oxigênio do ar. O

resíduo resultante, geralmente solúvel em ácido diluído, consiste de óxidos de metais, além de sulfatos não voláteis, fosfatos, silicatos, etc. Entre as limitações deste método podem-se citar as perdas por volatilização e possível contaminação.¹⁴

Destaca-se também o método de combustão iniciada por micro-ondas, recentemente desenvolvido. A amostra é prensada na forma de *pellet* e colocada sobre um disco de papel na base de um suporte, ao qual é adicionada uma solução de nitrato de amônio, utilizada como iniciador do processo de combustão. Adiciona-se ao frasco uma solução para a absorção dos analitos. O sistema é, então, fechado, pressurizado com O₂ e colocado no interior de um forno de micro-ondas comercial. Uma das grandes vantagens deste procedimento, frente a combustão em frasco aberto é a rapidez, já que uma vez iniciada a irradiação com micro-ondas, o tempo necessário para o início da combustão é cerca de 3 s e o tempo total da decomposição é cerca de 1 h.¹⁷

Por outro lado, a decomposição da amostra com ácidos inorgânicos (HNO₃, H₂SO₄, HF, etc.), decomposição por via úmida, é o método mais utilizado, por permitir a quantificação de baixas concentrações de elementos em vários tipos de amostras.^{7,8,14,18} A principal vantagem, frente à decomposições por via seca, são as menores temperaturas empregadas, o que diminui o risco de perdas por volatilização. Para a decomposição por via úmida podem ser utilizados diferentes tipos de frascos e formas de aquecimento. O uso de frascos abertos permite a decomposição de uma maior massa de amostra, bem como uma instrumentação mais simples. No entanto, podem ocorrer perdas por volatilização e contaminação. Já a decomposição em frascos fechados tem vantagens se comparada à decomposição em frasco aberto: menor contaminação, maior eficiência de decomposição e menor perda de analitos voláteis. A decomposição em frasco fechado assistida por radiação micro-ondas possui, ainda, a vantagem de ser mais rápida.¹⁴

Ultimamente tem crescido o desenvolvimento de metodologias que estejam de acordo com os princípios da química verde, que tem por objetivo a redução do impacto de atividades químicas na saúde humana e no meio ambiente. Na Química Analítica, as principais estratégias relacionadas com os princípios da química verde são a de redução do uso de ácidos concentrados, solventes orgânicos e reagentes tóxicos nos procedimentos de preparo de amostras. Alguns exemplos são a decomposição por via úmida com ácidos diluídos, microdecomposições e microextrações.¹⁹ No entanto, na decomposição por via úmida, a redução da quantidade de ácido concentrado pode comprometer a eficiência de oxidação. Para

minimizar o problema, foi proposto o uso de ácido nítrico diluído em presença de H_2O_2 ou sistemas pressurizados com O_2 , que atuam como reagentes auxiliares e que apresentam a capacidade de regenerar o ácido nítrico, o que aumenta a eficiência de decomposição.²⁰⁻²⁴

Um indicativo da eficiência de decomposição é o aspecto visual da solução, como ausência de material particulado. Quando a solução resultante da decomposição é límpida, é possível dizer que a oxidação foi eficiente. Porém, apesar de a solução límpida ser um indicativo de uma alta oxidação da amostra, compostos orgânicos dissolvidos ainda podem estar presentes na solução. Assim, uma das formas de avaliar a real eficiência da oxidação da matéria orgânica é a determinação do teor de carbono residual, que corresponde à fração de carbono orgânico que restou na amostra após o procedimento empregado. Quanto menor o teor de carbono residual, mais completa é a oxidação e, assim, mais eficiente é o método. Um alto teor de carbono residual, além de indicar uma baixa eficiência de decomposição, também pode afetar a exatidão dos resultados.²⁵⁻²⁷

Assim, a escolha do procedimento a ser adotado como preparo da amostra para a determinação do analito irá depender da natureza da amostra, da natureza e concentração do analito, do método de análise e da precisão e exatidão desejadas.

3.3 PETRÓLEO

As teorias sobre a origem da formação do petróleo são ainda debatidas. As principais teorias são da origem estritamente inorgânica ou abiogênica e por outro lado a teoria da origem orgânica ou biogênica. De acordo com a primeira, o petróleo teria se formado a partir de carburetos (de alumínio, de cálcio e de outros elementos) no manto ou na crosta terrestre. Estes compostos, ao serem decompostos pela ação da água dariam origem a hidrocarbonetos que, sob pressão, sofreriam polimerização e condensação, dando origem ao petróleo. Já a teoria biogênica, que em geral é a mais aceita, sugere que a formação tenha sido a partir de matéria orgânica animal e vegetal. Restos de animais e de vegetais (detritos orgânicos) teriam sido soterrados e estes compostos sob a ação do tempo, da temperatura e pressão, por processos químicos, teriam formado o petróleo, que migraria até ser acumulado nas rochas reservatórias.²⁸

A exploração de petróleo é uma prática muito antiga. Existem relatos históricos de seu uso pelos povos da Mesopotâmia há 4000 a.c. para pavimentação, aquecimento, iluminação e também para fins medicinais. No antigo Egito, além dessas aplicações, o petróleo era usado na mumificação. Há relatos também do uso do petróleo para fins bélicos no início da era cristã, pelos povos gregos e romanos.

Mais tarde, no século XVIII, houve uma expansão no uso do petróleo para fins medicinais; como tônico cardíaco, remédio para cálculos renais e o uso externo para combater dores e câimbras. Em meados do século XIX o querosene se tornou um dos principais produtos do petróleo, por ser amplamente utilizado na iluminação, substituindo o óleo extraído de baleias, que apresentavam sinais de extinção.^{1,28,29}

O nascimento da indústria petroquímica na Europa é creditado a James Young, que começou a extrair petróleo a partir do xisto em Torban, Escócia, em 1847, onde iniciou os processos de refino para obtenção de amônia, cera de parafina sólida e querosene. Já nos Estados Unidos, o primeiro poço perfurado com fins de exploração de petróleo foi em 1859, por Edwin Drake, na Pensilvânia, que deu início à produção de petróleo no país. A principal aplicação do petróleo na época era de iluminação com querosene, que deixou de ser fundamental devido ao advento da eletricidade. Por outro lado, no início dos anos 1900, a introdução do motor de combustão interna e a massiva produção de automóveis criou uma ampla demanda pela gasolina, que favoreceu o crescimento da indústria petrolífera.^{1,28-30}

No Brasil, as explorações estavam sob regime de livre iniciativa de 1858 a 1953, período no qual foram perfurados 162 poços exploratórios terrestres rasos. Até 1938 não foram obtidos resultados positivos na busca por petróleo, além dos registros das emanções de óleo e gás e das ocorrências subcomerciais nas regiões de São Pedro, bacia do Paraná (SP), Riacho Doce (AL) e Bom Jardim/Itaituba (AM). No ano de 1938 o governo criou o Conselho Nacional do Petróleo e nacionalizou as riquezas do subsolo.

A primeira descoberta de petróleo no Brasil ocorreu em 1939, na Bahia, por Monteiro Lobato. E até 1953 as reservas nacionais alcançaram 298 milhões de barris para uma produção diária de 2720 barris. Em 1948, durante o Governo de Dutra, foi enviado ao Congresso Nacional para a apreciação o Estatuto do Petróleo que, se aprovado permitiria a participação da iniciativa privada na indústria de combustíveis. No entanto, uma parte do Congresso Nacional foi contra o Estatuto e assim iniciou-se o famoso movimento “O Petróleo é Nosso”, que impediu a entrada de empresas estrangeiras nesse segmento, resultando, em

1953, na criação da Petrobrás, monopólio estatal que hoje é a maior empresa da América Latina e a quarta maior empresa de capital aberto e de energia do mundo.^{30,31}

Atualmente, o petróleo é de fundamental importância na economia mundial por ser a principal fonte de energia utilizada como combustível, além de ser matéria prima para diversos produtos utilizados diariamente, tais como plásticos, borrachas, fertilizantes e tintas. Segundo dados da EIA (*U.S. Energy Information Administration*) do ano de 2012, a Arábia Saudita é o país com a maior produção de petróleo (11,7 mil barris por dia) e maior exportação (8,9 mil barris por dia), enquanto que os Estados Unidos é o país que mais consome (18,5 mil barris por dia) e que mais importa (7,4 mil barris por dia). O Brasil é o décimo primeiro maior produtor mundial, produzindo 2,6 mil barris por dia, e o sétimo maior consumidor, 2,8 mil barris por dia.³² Em 2012 as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,7 trilhão de barris, um aumento de 0,9% em relação a 2011. A Venezuela é o país com o maior número de reservas provadas (297,6 bilhões de barris), seguido pela Arábia Saudita (265,9 bilhões de barris). No Brasil as reservas provadas somam 15,3 bilhões de barris, sendo 94% localizadas no mar e destas, 79,7% estão localizadas no Rio de Janeiro.³³

Após a produção, o petróleo é levado às refinarias para o processo de refino. Inicialmente o óleo passa pelo processo de dessalgação, no qual são removidos do óleo os sais e a água. Em seguida o óleo é levado para a torre de destilação, onde ocorre a separação das diferentes frações pelo ponto de ebulição. A faixa de ebulição das principais frações obtidas no processo de refino estão mostradas na Tabela 3.

Após os processos de separação por propriedades físico-químicas, as diferentes frações podem passar por processos de conversão por aquecimento térmico ou por ação de catalisadores, processos chamados de craqueamento térmico e catalítico, respectivamente. Estes processos tem por objetivo a transformação das frações mais pesadas em frações mais leves do petróleo, que são as frações de maior valor comercial.^{1,2,29}

Tabela 3. Faixas de temperatura para destilação das frações do petróleo (Adaptado de Speight¹).

Fração	Faixa de temperatura de destilação (°C)
Gás combustível	<-44
Gás liquefeito	-44 a 0
Nafta leve	30 a 90
Nafta pesada	90 a 170
Gasolina	140 a 220
Querosene	170 a 270
Óleo diesel	170 a 370
Gasóleo leve atmosférico	270 a 320
Gasóleo pesado atmosférico	320 a 390
Gasóleo leve de vácuo	390 a 420
Gasóleo pesado de vácuo	420 a 550
Resíduo de vácuo	>550

Em geral, o petróleo é classificado através de suas propriedades físico-químicas, como densidade, viscosidade e ponto de ebulição, as quais também são usadas como alguns dos parâmetros que definem a qualidade do petróleo. A classificação segundo o *American Petroleum Institute* (API) é a mais importante. O grau API, ou seja, a densidade relativa de líquidos, pode ser definido segundo a equação:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad (2)$$

onde, $d_{15,6/15,6}$ é a razão da densidade do óleo a 15,6 °C pela densidade da água na mesma temperatura. Quanto mais alto o grau API, menor é o teor de compostos de massa molecular mais alta.^{1,2} Com estes dados o petróleo pode ser classificado como³⁴:

extra pesado : °API <10 e viscosidade <100 cm²s⁻¹,

betume: °API <10 e viscosidade > 100 cm²s⁻¹,

pesado: °API entre 10 e 22,

médio-leve: °API entre 22 e 45,

leve: °API > 45.

O petróleo brasileiro produzido em 2012 possuía uma densidade média de 26,03 °API e um teor de S de 0,57% (m/m), característica de petróleos médio-leves.³³ No entanto, em muitas reservas provadas, encontram-se petróleos pesados, que possuem uma alta viscosidade e uma maior quantidade de asfaltenos, resinas, compostos de enxofre, nitrogênio e metais. Por isso, são também chamados de não-convencionais por apresentarem características muito distintas e que não podem ser refinados da mesma forma que petróleos convencionais (leves ou médio-leves). Por isso, crescem os estudos para refino deste tipo de petróleo.

3.3.1 Composição química do petróleo

O petróleo é definido pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*)³⁵ como uma mistura natural de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, contendo também compostos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e outros elementos. Entretanto, o petróleo é uma mistura complexa composta de diferentes fases que, normalmente, não podem ser distintas.¹ Na composição elementar do petróleo, são mais abundantes C e H, cuja porcentagem em massa pode variar de 82,2 a 87,1% e 11,8 a 14,7%, respectivamente. Enxofre e oxigênio estão presentes na faixa de 0,1 a 5,0% e nitrogênio na faixa de 0,1 a 1,5%.^{1,28} A composição do petróleo se diferencia devido ao processo de formação geológica, à localização, idade de formação e profundidade em que é encontrado.¹

Os compostos orgânicos do petróleo podem ser divididos em parafínicos, naftênicos, aromáticos e heterocompostos. Os hidrocarbonetos parafínicos são compostos saturados, de cadeia linear ou ramificada; os que contém até 5 carbonos são gasosos, os que contém de 5 a 15 carbonos são líquidos e os com mais de 15 carbonos são líquidos viscosos ou sólidos a temperatura ambiente. Os hidrocarbonetos naftênicos são geralmente cicloalcanos de 5 e 6 membros, que são líquidos à temperatura ambiente. Os hidrocarbonetos aromáticos, que são compostos contendo anéis aromáticos como, por exemplo, benzeno, naftaleno e antraceno, são constituintes das frações mais pesadas como resinas e asfaltenos. Os heterocompostos mais comuns são os que contém enxofre (como tióis, tioéteres, tioésteres e dissulfetos), oxigênio (como ácidos, ésteres, cetonas, fenóis e álcoois) e nitrogênio (como amidas, piridinas e piróis).¹

Também estão presentes no petróleo metais e metalóides em baixa concentração (na faixa de ng g^{-1} a $\mu\text{g g}^{-1}$), geralmente encontrados na forma de cloretos, sulfetos ou complexos organometálicos (como as metaloporfirinas).^{18,36} Alguns destes metais e metalóides estão naturalmente presentes (As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Sn, Sr, V e Zn), enquanto que outros são provenientes dos processos de produção (Ca, K, Mg e Na) e de refino (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) ou de aditivos e catalisadores (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn, Si, V e Zn).⁸

O conhecimento da concentração de vários elementos-traço no petróleo também é de grande importância para a indústria petroquímica, pois a presença dos mesmos pode afetar negativamente os processos de refino, causando corrosão (Al, Mn, Cu, Cr, Fe, Ni e Zn) e envenenamento de catalisadores (Al, As, Si, Mo, Sn, Ni, Co, Cu, Cd, Pb e V), bem como ser uma fonte de contaminação ambiental.^{1,2,7,18,36-38}

Níquel e vanádio são os metais em maior abundância no petróleo e em geral são encontrados na forma de complexos do tipo porfirinas. A presença de porfirinas no petróleo é importante, pois elas podem ser derivadas da clorofila de plantas ou da hemoglobina do sangue de animais, que possivelmente contribuíram para a formação do petróleo. Assim, sugere-se que a concentração de níquel e vanádio associados a porfirinas são características da formação e local de origem do petróleo. Em petróleos de origem marítima e com altas concentrações de enxofre, uma maior concentração de porfirinas de vanádio são encontradas em relação à concentração de porfirinas de níquel. Já em petróleos de origem terrestre e com baixos teores de enxofre, as porfirinas de níquel é que são mais abundantes. Portanto, se a razão $\text{Ni/V} \leq 1$ a origem do petróleo pode ser marítima e se a razão $\text{Ni/V} \geq 2$ a origem pode ser terrestre.^{1,28,39} Desta forma, alguns trabalhos reportados na literatura utilizaram as concentrações de Ni e V para classificar o petróleo de acordo com a origem.⁴⁰⁻⁴³

Neste contexto, Ball e Wanger⁴⁰ sugerem que a concentração de metais está mais associada à compostos orgânicos do tipo asfaltenos, os quais classificam o petróleo segundo a idade de formação através das concentrações de Ni, V, S e N. Ellrich *et al.*⁴¹ utilizaram as concentrações de Ni, V, Se e S como um indicativo do local de origem e da idade de formação do petróleo. El-Gayar *et al.*⁴² definem que as concentrações de Ni e V diferem segundo o local de origem do petróleo. Taki *et al.*⁴³ utilizaram um biomarcador geoquímico do petróleo, já conhecido, o hopano, juntamente com as concentrações de V e Ni para classificar diferentes petróleos pelo local de origem. Além do Ni e V, outros elementos são

potenciais marcadores biogeoquímicos e podem ser utilizados nos estudos da formação e migração do petróleo, são eles: Ba, Fe, Mn e Mo.³⁸

Portanto, a determinação de elementos-traço em petróleo é interessante para o conhecimento da origem e idade do mesmo, bem como para a indústria petroquímica. Para esta determinação, geralmente, a amostra é submetida a uma decomposição, a qual é difícil, uma vez que o petróleo é constituído em sua maior parte por diversos compostos orgânicos complexos.

3.4 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM PETRÓLEO

Dentre os diferentes métodos de preparo de amostra para a quantificação de elementos-traço em petróleo, destacam-se aqueles propostos pela ASTM, conforme Tabela 4, diluição com solventes orgânicos, combustão e digestão por via úmida.

Tabela 4. Normas ASTM para quantificação de elementos-traço em petróleo.

Norma ASTM	Preparo de amostra	Elementos	Técnica de detecção
UOP 391⁴⁴	Combustão	Ni, V, Cu, Fe, Na e K	AAS
D 5863⁴⁵	Combustão	Ni, V e Fe	FAAS
	Diluição com solventes orgânicos	Ni, V e Na	
D 5708⁴⁶	Digestão por via úmida ou diluição com solventes orgânicos	Ni, V e Fe	ICP OES
D 7691⁴⁷	Digestão por via úmida ou diluição com solventes orgânicos	Multielementar (incluindo Fe, Ni, S e V)	ICP OES
D 7622⁴⁸	Combustão	Hg	CV-GF AAS
D 7623⁴⁹	Combustão	Hg	CV-AAS

A diluição com solventes orgânicos é um método simples e rápido. Os solventes mais utilizados são xileno, tolueno, tetrahidrofurano e querosene. A escolha do solvente é importante e depende do tipo de petróleo a ser analisado. O solvente deve ter algumas características como: solubilizar a amostra, causar mínimas interferências na determinação e não deve ser muito volátil. Petróleos pesados são dificilmente solubilizados e, por isso, para algumas amostras é necessária a mistura de solventes para a completa solubilização. Para o uso deste método, visando-se a quantificação dos elementos-traço por técnicas de plasma, como ICP OES e ICP-MS, existem várias limitações e a principal delas é que o solvente orgânico pode ocasionar a desestabilização do ICP ou até sua extinção.¹⁸

No caso do ICP-MS, as limitações do método de solubilização com solvente orgânico são: interferências isobáricas pela formação de íons poliatômicos de carbono, deposição de carbono no cone de amostragem e no *skimmer*, diminuição da sensibilidade e possíveis efeitos físicos no transporte da amostra.^{36,50} No caso do ICP OES, além das interferências relacionadas com a estabilidade do plasma e transporte da amostra, o sinal de fundo do carbono e a menor sensibilidade inviabilizam a determinação de baixas concentrações.³⁸ Para o uso deste método de preparo da amostra com a subsequente detecção por ICP-MS é necessária a introdução de O₂ como gás auxiliar no plasma, para uma melhor estabilização e para auxiliar na oxidação do solvente orgânico, bem como uso de micronebulizadores e câmaras de nebulização refrigeradas para uma menor introdução de solvente orgânico no plasma.^{38,51}

Além de fazer parte das normas ASTM, a diluição com solvente orgânico é citada na literatura. Kahen *et al.*⁵¹ verificaram uma boa precisão (desvio padrão relativo menor que 3%) e recuperações aceitáveis (100 ± 10%) para a quantificação de V, Ni, As, Ag, Cd, Ba, Hg e Pb em gásóleo certificado, diluído com xileno. No entanto, devido ao alto teor destes elementos na prova em branco, principalmente pela contaminação do solvente orgânico utilizado, foram obtidos altos limites de detecção (1 a 3 ordens de grandeza maior que os obtidos para soluções aquosas). A quantificação foi feita por ICP-MS com adição de gás auxiliar (O₂) na vazão de 30 mL min⁻¹ e uso de nebulizador de injeção direta de alta eficiência, com vazão de 10 µL min⁻¹.

Pohl *et al.*⁵⁰ diluíram o petróleo e o gás condensado com xileno para a determinação de vários elementos por ICP-MS de duplo foco, operando no modo de alta resolução. Foram utilizados câmara de nebulização com resfriamento através do efeito Peltier (0 °C),

micronebulizador (com vazão de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$) e adição de O_2 ($0,12 \text{ L min}^{-1}$). Os autores avaliaram a interferência da matriz da amostra, diluindo a mesma 100, 500 e 1000 vezes. Eles verificaram a necessidade de diluir a amostra 500 ou 1000 vezes, uma vez que para a amostra diluída 100 vezes foi observada supressão dos sinais dos elementos estudados.

Duyck *et al.*⁵², diluíram com tolueno o petróleo para quantificação de V, Ni, Co, Cu, Zn, Mo e Pb por ICP-MS, mediante uso de nebulizador ultrassônico, para reduzir a quantidade de solvente a ser introduzido no plasma e melhorar a sensibilidade. Neste trabalho também foi utilizado um tubo injetor de menor orifício, com o intuito de diminuir a deposição de carbono nos cones da interface, além da adição de O_2 . A vazão de O_2 utilizada foi $0,2 \text{ L min}^{-1}$. As amostras de petróleo (10) foram classificadas segundo as frações de asfaltenos, aromáticos e compostos polares, parafinas e resina. Assim, foi possível verificar efeitos geoquímicos nos diferentes petróleos, indicando que estes metais podem ser utilizados como marcadores biogeoquímicos. A exatidão do método foi avaliada mediante a análise de materiais de referência certificados, sendo as recuperações entre 94 e 121%. Com isso, pode-se dizer que, apesar de ser um procedimento simples e rápido, a diluição com solventes orgânicos requer cuidados específicos na etapa de determinação de elementos-traço.

A combustão utilizada para a decomposição da amostra de petróleo, também é citada nas normas oficiais e artigos publicados. Maryutina *et al.*⁵³ e Soin *et al.*⁵⁴ utilizam o procedimento de combustão proposto pela ASTM⁴⁴, UOP 391, como método de referência, para validação do método proposto pelos autores. O procedimento consiste na pesagem de 0,5 g de amostra, que é levada ao aquecimento com H_2SO_4 até a secagem da mistura. Então o resíduo é calcinado em forno mufla a $540 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, e as cinzas são solubilizadas com em uma mistura composta por HNO_3 , H_2SO_4 e HCl . A quantificação dos elementos-traço presentes foi realizada por ICP-MS.

A combustão iniciada por micro-ondas (MIC) também é um método recomendado para quantificação de elementos em petróleo. Este método foi utilizado por Pereira *et al.*⁵⁵, para a quantificação de elementos-traço por ICP-MS, em petróleos leves e pesados. A exatidão do método foi avaliada com materiais de referência certificados, sendo a concordância superior a 95%. Também foram comparados os resultados obtidos com a análise por NAA, sendo a concordância também superior a 95%. Foram obtidos menores limites de detecção, quando comparados com aqueles dos métodos de decomposição por via úmida. A MIC, além de ser um método de preparo de amostra mais rápido, permite o uso de maior

massa da amostra (até 0,5 g) e também oxida a matéria orgânica mais eficientemente (teor de carbono residual é inferior a 1%, enquanto que no caso da decomposição por via úmida é cerca de 15%).

Métodos de decomposição por via úmida são amplamente utilizados também para petróleo e, muitas vezes, como métodos de referência para novos métodos. Amorim *et al.*⁵⁶ utilizaram decomposição por via úmida, em frasco aberto, para posterior determinação de V em óleo combustível por GF AAS. Para isso utilizaram HNO₃, H₂SO₄ e H₂O₂ e aquecimento a 170 °C. Este método foi utilizado como referência para outro método proposto pelos autores, empregando microemulsões.

Pereira *et al.*⁵⁷ aplicaram o método de decomposição por via úmida para a determinação de Cl e S, por ICP OES, em petróleo extra-pesado. Para a decomposição de petróleo foram utilizados HNO₃ e H₂O₂ em frascos de quartzo fechados e aquecimento por radiação micro-ondas. Os resultados obtidos com esse método foram utilizados para comparação daqueles obtidos utilizando a MIC, proposto pelos autores.

Ortega *et al.*⁵⁸ compararam diferentes procedimentos de decomposição por via úmida, com aquecimento por radiação micro-ondas e aquecimento convencional, para a quantificação de elementos-traço em petróleo por ICP-MS. Para a quantificação foram utilizados Y e In como padrões internos, para eliminar interferências físicas. Foram avaliados diferentes frascos para uso no forno de micro-ondas (com diferentes limites de pressão (40, 60 e 80 bar) e temperatura (220, 260 e 300 °C)) e um sistema capaz de suportar alta pressão (150 bar), o *High Pressure Asher*®. A avaliação da eficiência da decomposição foi realizada mediante observação da aparência da solução resultante. Foi possível verificar que com o sistema que suporta maior pressão a eficiência de oxidação é maior, uma vez que foi obtida uma solução transparente. A avaliação da exatidão para os diferentes procedimentos foi feita mediante análise de material de referência certificado, sendo obtidas recuperações entre 85 e 108%.

López e Mónaco⁵⁹ determinaram Cr, Zn, Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Mo, V e Sr nas frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas de petróleos provenientes de 2 locais diferentes. Para cada fração das amostras foi feita uma decomposição por via úmida, com H₂SO₄ e HNO₃, na proporção 3:1, com aquecimento convencional a 150 °C. A determinação dos analitos foi realizada por ICP OES. Com os resultados obtidos, foi possível classificar o petróleo conforme o local de origem, através das concentrações de Ni, V e S na fração de resinas do petróleo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para a decomposição de petróleo em frasco aberto utilizou-se um bloco metálico da Velp Scientifica, modelo DK 20 Heating Digestor, com controle digital de temperatura e frascos de vidro com capacidade para 100 mL. Para a decomposição em frasco fechado utilizou-se: um bloco metálico da TECNAL, modelo TE-007D, acompanhado de controlador eletrônico de temperatura e frasco de PTFE (politetrafluoroetileno), com capacidade máxima para 50 mL e com tampa de rosca; um forno de micro-ondas da CEM, modelo Mars 6 e frasco de PTFE modelo Easy Prep com capacidade para 80 mL, pressão e temperatura máxima de 55 bar e 300 °C, respectivamente. Para a decomposição por via seca foram utilizados chapa de aquecimento da Velp Scientifica, modelo AREX e forno do tipo mufla microprocessado da Quimis e cadinhos de platina. Utilizou-se também uma balança analítica com precisão 0,0001 g da marca Shimadzu, modelo AUY220.

A determinação dos elementos-traço foi feita em um espectrômetro de massa de duplo foco, com plasma indutivamente acoplado, da Thermo Scientific, modelo Element 2 disponibilizado pelo LGI (Laboratório de Geologia Isotópica) do Instituto de Geociências da UFRGS. Para a introdução da amostra no plasma, utilizou-se micronebulizador concêntrico com vazão de 1 mL min⁻¹ e câmara de nebulização do tipo *scott*. Para a introdução das amostras diluídas com solvente orgânico, utilizou-se uma câmara de nebulização da Glass expansion, modelo Isomist, ajustada a uma temperatura de resfriamento de -10 °C, e um micronebulizador de PFA (polímero perfluoroalcóxido) com vazão de 50 µL min⁻¹. O argônio utilizado, com pureza de 99,996%, foi adquirido da White-Martins/Praxair.

Os ajustes das principais condições de operação do equipamento de ICP-MS (Tabela 5) foram feitos diariamente, segundo as recomendações do fabricante, utilizando-se a solução *tune*. O equipamento Element 2 possibilita até três modos de operação, que podem ser selecionados de acordo com o tipo de resolução exigido: baixa ($R \approx 300$), média ($R \approx 4000$) e alta ($R \approx 10000$). Para o ajuste da baixa resolução, foram monitoradas as intensidades dos sinais do ⁷Li, ¹¹⁵In e ²³⁸U. Para o ajuste da média resolução, monitorou-se a separação entre ⁵⁶Fe e ⁴⁰Ar¹⁶O e então verificou-se as intensidades dos íons ⁷Li, ¹¹⁵In e ²³⁸U nesta resolução,

que devem ser 8 a 12% das intensidades obtidas na baixa resolução. Para o ajuste da alta resolução, monitorou-se a separação entre ^{39}K e $^{38}\text{Ar}^1\text{H}$ e as intensidades dos íons ^7Li , ^{115}In e ^{238}U , que devem ser 1 a 2% das intensidades obtidas na baixa resolução. Também foram avaliadas a formação de óxidos, esta monitorada pela intensidade da espécie $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$ (que deve ser inferior a 3% da intensidade obtida para o íon ^{139}La) e a formação de íons de carga dupla, esta monitorada através da intensidade do íon $^{138}\text{Ba}^{++}$ (que deve ser menor do que 3% daquela do $^{138}\text{Ba}^+$).

Tabela 5. Parâmetros instrumentais do ICP-MS de duplo foco utilizado e condições estabelecidas.

Parâmetros	ICP-MS de duplo foco
Potência RF	1250 W
Vazão do gás principal	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,75 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	1,25 L min ⁻¹
Potencial da lente de extração	- 2000 V
Potencial da lente de foco	- 1255 V
Potencial da lente de deflexão-x	- 1,45 V
Potencial da lente de deflexão-y	- 6,0 V
Isótopos no modo de baixa resolução	^7Li , ^{47}Ti , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{98}Mo , ^{111}Cd , ^{139}La , ^{205}Tl , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{238}U
Isótopos no modo de média resolução	^{24}Mg , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{96}Mo , ^{98}Mo , ^{139}La
Bomba peristáltica	10 rpm
Tipo de regressão	Linear
Tipo de varredura	E scan
Tipo de integração	Média
Tempo da amostra	0,01
Amostras por pico	BR (50), MR (30)
Janela de massa	BR (100), MR (125)
Janela de procura	BR (150), MR (100)
Janela de integração	BR (80), MR (100)
Replicatas	2 x 2

A determinação do carbono residual foi realizada em um espectrômetro de ICP OES PerkinElmer, modelo Optima 2000 DV. Utilizou-se um nebulizador pneumático GemCone[®] ajustado a uma câmara de nebulização ciclônica, como sistema de introdução da amostra no ICP. O argônio e o nitrogênio utilizados, com pureza de 99,996%, foram obtidos da White-Martins/Praxair. Os parâmetros instrumentais utilizados estão citados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros operacionais e acessórios utilizados nas determinações por ICP OES.

Parâmetros	Condições estabelecidas
Potência do Plasma	1300 W
Vazão do Gás Principal	15 L min ⁻¹
Vazão do Gás Auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão do Gás de Nebulização	0,7 L min ⁻¹
Replicatas	2
Tubo Injetor	Alumina, 2 mm de diâmetro interno
Vista de observação do plasma	Axial
Vazão de Amostra	1,5 mL min ⁻¹
Comprimento de onda*	C (I) – 193,091 nm
	C (I) – 247,857 nm
	Y (II) – 371,022 nm

*Os Símbolos (I) e (II) indicam a linha atômica e iônica, respectivamente.

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Utilizou-se ácido nítrico (HNO₃) 65% (m/m) p.a. procedente da Merck que foi destilado abaixo do ponto de ebulição, através de um destilador modelo DST-1000, da marca Savillex. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% (v/v) p.a. utilizado também era procedente da Merck. Todas as soluções foram preparadas com água purificada (com resistividade de 18 mΩ cm) em sistema Milli-Q[®] da Millipore. Os sais utilizados para avaliação dos interferentes foram cloridrato de L (+) cisteína p.a. (C₃H₇NO₂S.HCl.H₂O) proveniente da Vetec, tiosulfato de sódio p.a. (Na₂S₂O₃.5H₂O) proveniente da Synth e cloreto de sódio p.a. (NaCl) proveniente da Vetec. Acetonitrila de grau HPLC da marca Merck foi utilizada para avaliar o efeito de solvente orgânico no plasma.

As soluções de calibração para a análise por ICP-MS foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v), a partir de diluições adequadas da solução estoque multielementar SCP33 MS (contendo 10 mg L⁻¹ de Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V e Zn) da marca SCP Science. A faixa de concentração das soluções de calibração foi 0,1 a 10 µg L⁻¹. Para a otimização das condições de operação do equipamento utilizou-se uma solução que foi preparada em HNO₃ 5% (v/v) a partir da diluição dos padrões monoelementares de Li, In, U, Ba, La, Fe, K e Ce da marca SCP Science, com 1000 mg L⁻¹ do elemento, de forma a se obter uma concentração de 1 µg L⁻¹ de cada elemento.

As soluções de calibração para a determinação de C por ICP OES foram preparadas a partir do sal L (+) cisteína cloridrato p.a., na faixa de 250 a 3000 mg L⁻¹, em HNO₃ 5% (v/v). Nas soluções em que o C foi determinado por ICP OES foi adicionado Y, como padrão interno, com diluições adequadas da solução padrão contendo 1000 mg L⁻¹ do elemento, da marca SCP Science, de modo a se obter a concentração final de 1 mg L⁻¹ de Y.

Para avaliar a exatidão dos resultados foram analisados os materiais de referência certificados NIST 1634c (*Trace Elements in Fuel Oil*) procedente do *National Institute of Standards and Technology* e HU-1 (*Used Oil*) procedente da SCP Science.

Todos os frascos e vidrarias utilizados foram previamente descontaminados, deixando-os em contato com soluções de HNO₃ 10% a 50% (v/v) por 48 h. Os frascos utilizados para as decomposições das amostras foram descontaminados com a adição de 6 mL de HNO₃ seguido de aquecimento por cerca de 1 h. Em seguida, os frascos foram enxaguados com água purificada e deixados secar a temperatura ambiente.

4.3 PREPARO DA AMOSTRA

Antes de serem pesadas as alíquotas para a sua decomposição, a amostra foi homogeneizada usando agitação mecânica (500 rpm), sob aquecimento a 60 - 80 °C, por 20 min.^{55,57} A decomposição por via úmida foi feita por três procedimentos: em frasco fechado assistida por micro-ondas, em frasco aberto e em frasco fechado, ambas com aquecimento convencional. Adicionalmente, um procedimento de decomposição por via seca também foi avaliado. Em todos os procedimentos de decomposição a amostra foi decomposta em

triplicata. Em todos os procedimentos, as soluções obtidas foram transferidas para frascos de polipropileno, cujo volume foi completado a 50 mL com água purificada. Os procedimentos utilizados são os que seguem.

Procedimento A: decomposição em frasco aberto com aquecimento convencional. Foram pesadas alíquotas com cerca de 600 mg da amostra, adicionados 6 mL de HNO₃ destilado. A mistura foi aquecida nas etapas que seguem:

- I) aquecimento por 1 h até chegar a temperatura de 120 °C;
- II) aquecimento a 120 °C por 1 h;
- III) aquecimento a 130 °C por 2 h;
- IV) aquecimento a 140 °C por 5 h.

Previamente à etapa de quantificação dos analitos, as soluções finais das amostras foram, ainda, diluídas 25 e 50 vezes.

Procedimento B: decomposição em frasco fechado com aquecimento convencional. Foram pesadas alíquotas de aproximadamente 50 mg, adicionados 3 mL de HNO₃ destilado e a mistura aquecida conforme as etapas:

- I) aquecimento por 2 h até chegar a temperatura de 160 °C;
- II) aquecimento a 160 °C por 4 h.

Previamente à etapa de quantificação dos analitos, as soluções finais das amostras foram, ainda, diluídas 5 e 10 vezes.

Procedimento C: decomposição com aquecimento por radiação micro-ondas em presença de HNO₃. Foram pesadas alíquotas com cerca de 200 mg da amostra, adicionados 6 mL de HNO₃ destilado e a mistura aquecida conforme as etapas:

- I) aquecimento por 20 min até chegar a temperatura de 200 °C;
- II) aquecimento a 200 °C por 15 min.

A potencia máxima utilizada foi 1050 W, conforme recomendação do fabricante do forno de micro-ondas. Previamente à etapa de quantificação dos analitos, as soluções finais das amostras foram, ainda, diluídas 10 vezes.

Procedimento D: decomposição com aquecimento por radiação micro-ondas em presença de HNO_3 e H_2O_2 . Foram pesadas alíquotas de cerca com 200 mg da amostra, adicionados 4 mL de HNO_3 destilado e 2 mL de H_2O_2 e a mistura aquecida conforme as etapas:

- I) aquecimento por 20 min até chegar a temperatura de 200 °C;
- II) aquecimento a 200 °C por 15 min.

A potencia máxima utilizada foi 1050 W, conforme recomendação do fabricante do forno de micro-ondas. Previamente à etapa de quantificação dos analitos, as soluções finais das amostras foram, ainda, diluídas 10 vezes.

Procedimento E: decomposição por via seca. Foram pesadas alíquotas com 500 mg de amostra, adicionados 2 mL de HNO_3 destilado e a mistura aquecida até a evaporação de todo ácido adicionado. Em seguida, as amostras foram levadas ao forno mufla para aquecimento conforme as etapas:

- I) aquecimento por 1 h até chegar a temperatura de 200 °C;
- II) aquecimento a 200 °C por 1 h;
- III) aquecimento a 300 °C por 1 h;
- IV) aquecimento a 400 °C por 1 h;
- V) aquecimento a 500 °C por 6 h.

Após o aquecimento, o resíduo foi dissolvido com 4 mL de HNO_3 . Previamente à etapa de quantificação dos analitos as soluções finais das amostras foram diluídas 10 vezes.

O material de referência certificado NIST-1634c foi submetido ao procedimento B (decomposição em frasco fechado com aquecimento convencional), enquanto que o HU-1 foi submetido ao procedimento C (decomposição em frasco fechado com aquecimento por radiação micro-ondas, com HNO_3).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE PETRÓLEO

A amostra de petróleo utilizada neste trabalho era proveniente da Bacia do Espírito Santo (ES) e fornecida pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES). A caracterização da amostra foi efetuada pelo Centro de Estudos em Petróleo (CEPETRO) da Universidade Federal de Santa Maria. Os resultados apresentados na Tabela 7 foram gentilmente cedidos pelo CEPETRO e tem por finalidade identificar algumas características físico-químicas do petróleo utilizando neste estudo.

Cabe ressaltar que os ensaios de densidade e viscosidade foram efetuados após o processo de separação de emulsão (teor de água $\leq 1\%$ e remoção de sal expresso em NaCl $\geq 97\%$), segundo a norma ASTM D4052. Os demais parâmetros foram determinados no petróleo *in natura* quais sejam: número de acidez total (por titulação potenciométrica), cloro (por combustão iniciada por micro-ondas e cromatografia de íons), enxofre, sódio e potássio (por MIC e ICP OES).

Tabela 7. Propriedades físico-químicas do petróleo analisado.

Parâmetro	Petróleo
*Densidade, °API	10,3
*Viscosidade a 80 °C, mm ² s ⁻¹	1144
*Viscosidade a 90 °C, mm ² s ⁻¹	535,26
*Viscosidade a 100 °C, mm ² s ⁻¹	314,07
Número de acidez total, mg KOH g ⁻¹	4,75 ± 0,23
Cloro, µg g ⁻¹	16148 ± 946
Enxofre, µg g ⁻¹	8042 ± 551
Potássio, µg g ⁻¹	128 ± 7
Sódio, µg g ⁻¹	9249 ± 543

*Ensaio efetuado após o processo de separação de emulsão.

Segundo os resultados obtidos pelo CEPETRO, é possível classificar a amostra como petróleo pesado de acordo com sua densidade relativa ($^{\circ}$ API) e verificar que se trata de uma amostra altamente complexa, com elevada concentração de enxofre e sódio, características peculiares do petróleo brasileiro.

5.2 AVALIAÇÃO DE INTERFERENTES

Os testes para avaliação de interferentes foram realizados de forma qualitativa, sendo que as intensidades em contagens por segundo (cps) foram obtidas em altura de pico de forma aproximada, apenas com a observação dos sinais, conforme mostra a Figura 2. Para avaliação das interferências utilizou-se uma solução padrão dos analitos e também uma solução de uma amostra decomposta pelo procedimento C (decomposição por via úmida e aquecimento com radiação micro-ondas).

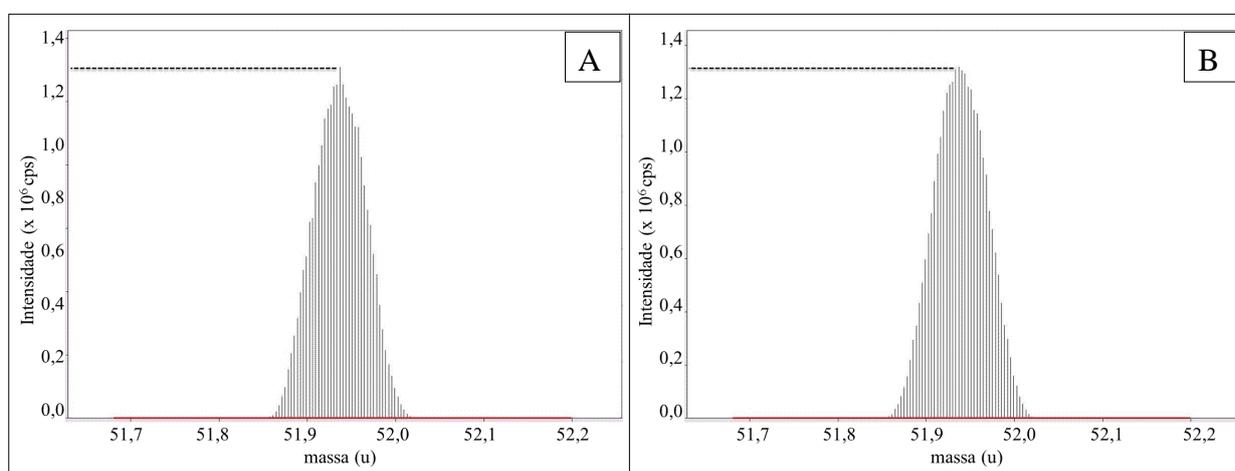


Figura 2. Janela de observação mostrando o sinal da solução de Cr na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, no modo de baixa resolução: A – sem adição de C, com intensidade aproximada de $1,1 \times 10^6$ cps; B – com adição de C (0,5%), com intensidade aproximada de $1,3 \times 10^6$ cps.

O petróleo possui um alto teor de compostos orgânicos, e alguns deles mesmo após decomposição da amostra ainda podem estar presentes na solução e formar espécies poliatômicas interferentes na análise por ICP-MS. Tendo isto em vista, foram realizados estudos com a adição de diferentes quantidades de carbono (0,5, 1,0 e 1,5% (m/v)) em uma solução com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr, Mg e Ni, e também na solução de uma amostra decomposta com o intuito de verificar a formação de interferentes nas diferentes resoluções do ICP-MS de duplo foco. Foram avaliadas as interferências do $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ para o ^{52}Cr , $^{12}\text{C}_2$ para o ^{24}Mg e $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}_2$ para o ^{60}Ni .

Para o Mg, não foram observadas interferências em nenhum dos modos de resolução, possivelmente devido à baixa concentração de carbono, o que não permitiu a formação do íon interferente $^{12}\text{C}_2$. Para o Ni, também não se observou a formação do interferente. Neste caso, além da baixa concentração de carbono, a menor abundância do isótopo ^{36}Ar possivelmente contribuiu para a formação do íon interferente $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}_2$ em baixa concentração, a qual sequer foi detectada.

Para o Cr, observou-se um aumento do sinal com o aumento da quantidade de C adicionado, no modo de baixa resolução (Tabela 8), sugerindo que o sinal do interferente se sobrepôs ao sinal do analito.

Tabela 8. Intensidades dos sinais obtidos para ^{52}Cr , no modo de baixa resolução, com a adição de diferentes quantidades de C, obtendo-se as concentrações indicadas.

	Concentração de C, % (m/v)	Intensidade (cps)
Solução padrão	0,0	$1,1 \times 10^6$
	0,5	$1,3 \times 10^6$
	1,0	$1,6 \times 10^6$
	1,5	$1,9 \times 10^6$
Solução da amostra	0,0	$1,6 \times 10^6$
	0,5	$2,0 \times 10^6$
	1,0	$2,5 \times 10^6$
	1,5	$2,7 \times 10^6$

Nos modos de média e alta resolução houve separação dos sinais do analito e do interferente, conforme mostra a Figura 3. Também se observou que não houve mudança da intensidade do sinal do analito com o aumento da concentração de C, enquanto que ocorreu um aumento do sinal próximo ao do analito, sugerindo que este sinal seja referente ao íon interferente poliatômico avaliado. Cabe ressaltar que, comparando-se as intensidades dos sinais nos diferentes modos de resolução, observa-se uma menor intensidade nos modos de maior resolução, devido à redução da transferência do feixe de íons para o detector.

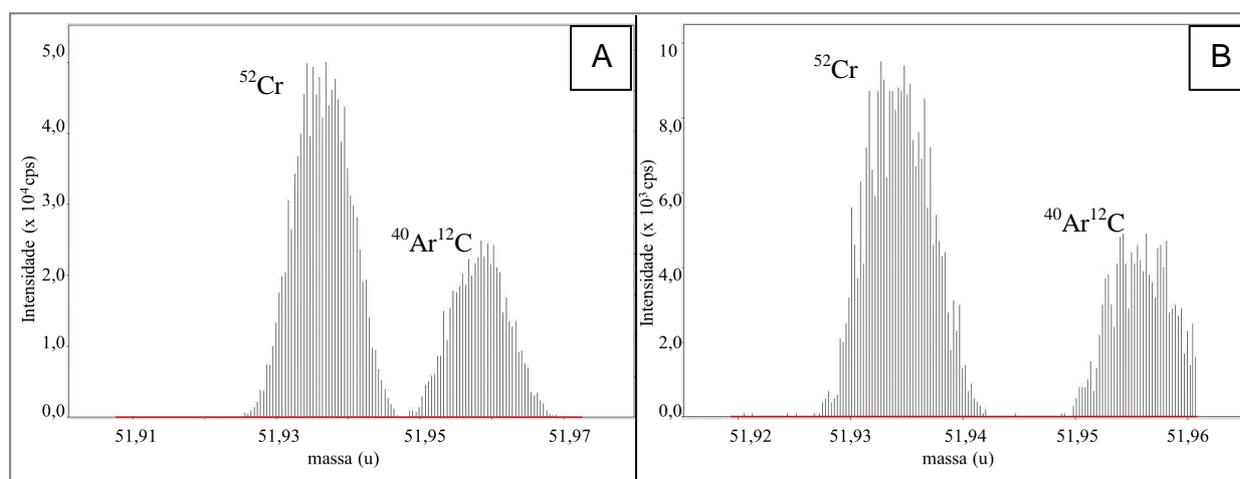


Figura 3. Imagem dos sinais obtidos para a solução de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e 1,5% de C, na qual se observa o sinal do analito ^{52}Cr separado daquele do interferente $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, para (A) média e (B) alta resolução.

Também foram realizados estudos para avaliação de interferências por íons poliatômicos formados a partir dos elementos Na e S, que podem estar presentes nas amostras de petróleo, por ocorrência natural. Para tanto, foram adicionadas diferentes quantidades do sal tiosulfato de sódio de forma que a concentração final de Na e S na solução fosse de aproximadamente 0,5, 1,0 e 1,5% (m/v) em uma solução contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ti e Ni. Também foi adicionado tiosulfato de sódio na solução da amostra com o intuito de verificar a formação de íons poliatômicos interferentes, segundo as diferentes resoluções do ICP-MS de duplo foco. Para os isótopos ^{47}Ti , ^{48}Ti e ^{60}Ni , os íons poliatômicos monitorados foram $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^{1}\text{H}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ e $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$, respectivamente.

Para ^{60}Ni não se observaram interferências para qualquer uma das resoluções, possivelmente devido à concentração de Cl não ser suficiente para a formação do íon interferente em quantidade detectável, uma vez que a abundância do ^{37}Cl é de apenas 24%. Para ^{47}Ti também não foi observada interferência, possivelmente, além da baixa concentração, pela menor probabilidade de formação de uma espécie com 3 átomos. Já para ^{48}Ti observou-se um aumento da intensidade do sinal com o aumento da concentração do sal, no modo de baixa resolução, conforme mostrado na Tabela 9, sugerindo a sobreposição dos sinais do analito e do interferente.

Nos modos de média e alta resolução foi possível visualizar a separação dos sinais, como mostra a Figura 4. Observou-se que a intensidade do sinal do analito não variou com o aumento da concentração do sal, enquanto que o sinal do interferente aumentou, indicando, assim, a presença da espécie $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$.

Tabela 9. Intensidades dos sinais obtidos no modo de baixa resolução, para ^{48}Ti em presença de diferentes concentrações de S.

	Concentração de S, % (m/v)	Intensidade (cps)
Solução padrão	0,0	$2,5 \times 10^6$
	0,5	$3,5 \times 10^6$
	1,0	$7,0 \times 10^6$
	1,5	$1,0 \times 10^7$
Solução da amostra	0,0	$1,0 \times 10^6$
	0,5	$1,8 \times 10^6$
	1,0	$2,0 \times 10^6$
	1,5	$3,0 \times 10^6$

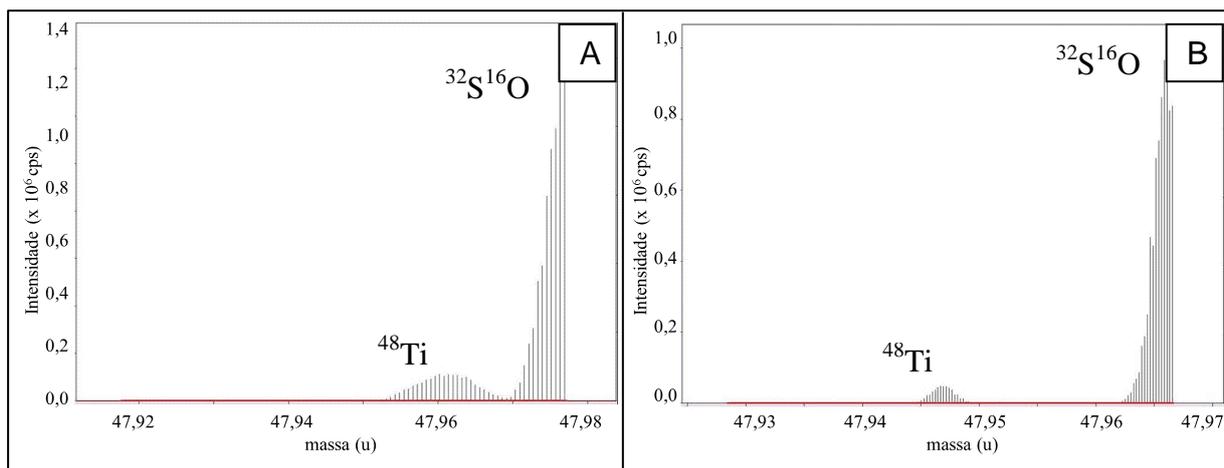


Figura 4. Imagem dos sinais obtidos para a solução com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ti com a presença de 0,5% de S, na qual se observa o sinal do analito ^{48}Ti separado daquele do interferente $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$, para (A) média e (B) alta resolução.

Ainda foram realizados estudos para avaliação de interferências por íons poliatômicos formados a partir dos elementos Na e Cl. Para isso, foi adicionado cloreto sódio às soluções, obtendo-se 0,5, 1,0 e 1,5% (m/v) de NaCl em uma solução contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de V, Cu e As e na solução da amostra, com o intuito de verificar a formação de interferentes segundo a resolução do ICP-MS de duplo foco. Para ^{51}V os interferentes avaliados foram $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$ e $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, para ^{63}Cu o $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ e para ^{75}As o $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$.

Para ^{51}V , ^{63}Cu e ^{75}As , observou-se um aumento da intensidade do sinal com o aumento da concentração do sal, no modo de baixa resolução, conforme mostrado nas Tabelas 10, 11 e 12, sugerindo a sobreposição dos sinais do analito e do interferente. Para ^{75}As , também se observou a mesma tendência no modo de média resolução, conforme mostrado na Tabela 12.

Nos modos de média e alta resolução os sinais dos isótopos ^{51}V e ^{63}Cu aparecem sem a sobreposição do sinal do interferente, como mostram as Figuras 5 e 6 para a solução contendo 1,5% do Cl. Cabe observar também que com o aumento da concentração de Cl não houve aumento da intensidade do sinal do analito, mas apenas a intensidade do sinal do interferente aumentou. Já para o ^{75}As apenas no modo de alta resolução é que se observa a separação do sinal do analito daquele do interferente, conforme apresentado na Figura 7. Apesar disso, para a determinação do As nas amostras avaliadas neste trabalho utilizou-se o modo de média resolução devido à baixa sensibilidade obtida para o modo de alta resolução. Cabe ressaltar

que para eliminar a contribuição do interferente apenas 10% do sinal foi integrado, no entorno da massa exata do analito.

Tabela 10. Intensidades dos sinais obtidos com o ICP-MS de duplo foco operando no modo de baixa resolução para ^{51}V em presença de diferentes concentrações de Cl.

	Concentração de Cl, % (m/v)	Intensidade (cps)
Solução padrão	0,0	$7,5 \times 10^5$
	0,5	$1,0 \times 10^6$
	1,0	$2,5 \times 10^6$
	1,5	$3,0 \times 10^6$
Solução da amostra	0,0	$3,0 \times 10^6$
	0,5	$3,5 \times 10^6$
	1,0	$4,0 \times 10^6$
	1,5	$5,0 \times 10^6$

Tabela 11. Intensidades dos sinais obtidos com o ICP-MS de duplo foco operando no modo baixa resolução para ^{63}Cu em presença de diferentes concentrações de Na.

	Concentração de Na, % (m/v)	Intensidade (cps)
Solução padrão	0,0	$2,0 \times 10^5$
	0,5	$7,0 \times 10^5$
	1,0	$1,7 \times 10^6$
	1,5	$4,0 \times 10^6$
Solução da amostra	0,0	$4,0 \times 10^5$
	0,5	$4,5 \times 10^5$
	1,0	$7,0 \times 10^5$
	1,5	$1,3 \times 10^6$

Tabela 12. Intensidades dos sinais obtidos para ^{75}As para soluções com diferentes concentrações de Cl, nos modos de baixa resolução (BR) e média resolução (MR).

	Concentração de Cl, % (m/v)	Intensidade na BR (cps)	Intensidade na MR (cps)
Solução padrão	0,0	$1,1 \times 10^5$	$8,0 \times 10^3$
	0,5	$1,7 \times 10^5$	$9,0 \times 10^3$
	1,0	$2,0 \times 10^5$	$9,5 \times 10^3$
	1,5	$2,2 \times 10^5$	$1,0 \times 10^4$
Solução da amostra	0,0	$2,5 \times 10^4$	$1,5 \times 10^3$
	0,5	$5,5 \times 10^4$	$3,0 \times 10^3$
	1,0	$7,5 \times 10^4$	$4,5 \times 10^3$
	1,5	$1,3 \times 10^5$	$6,0 \times 10^3$

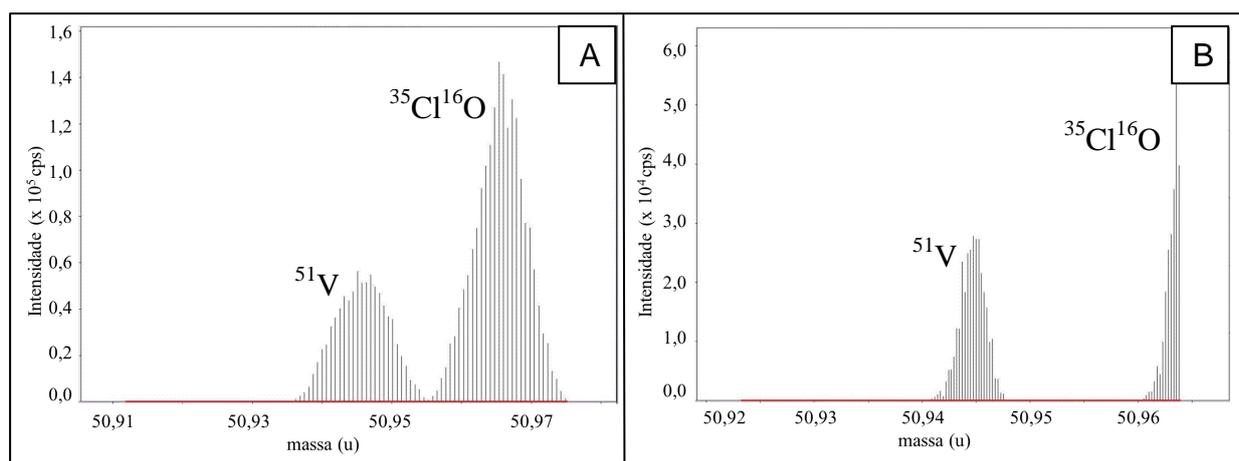


Figura 5. Imagem dos sinais obtidos para a solução com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de V e 1,5% de Cl, na qual se observa o sinal analito ^{51}V separado daquele do interferente $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, para (A) média e (B) alta resolução.

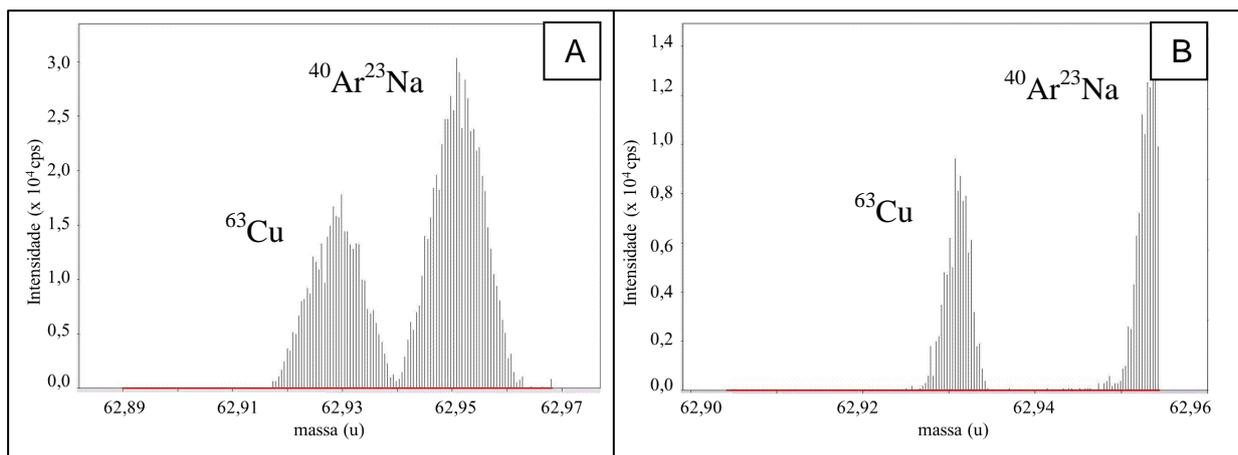


Figura 6. Imagem dos sinais obtidos para a solução com 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu e 1,5% de Na, na qual se observa o sinal do analito ⁶³Cu separado daquele do interferente ⁴⁰Ar²³Na, para (A) média e (B) alta resolução.

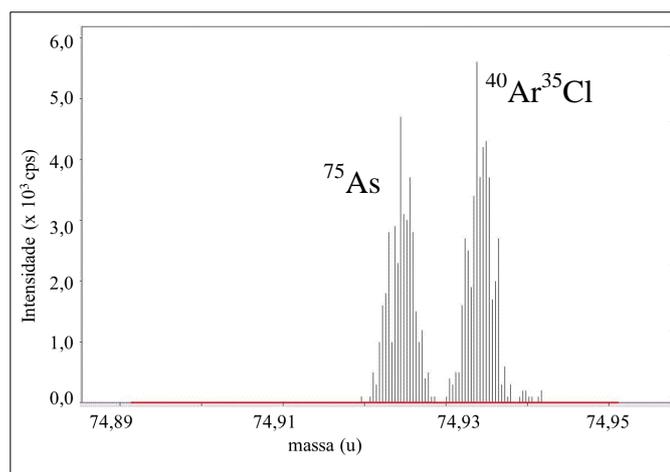


Figura 7. Imagem dos sinais obtidos para a solução com 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As e 1,5% de Cl, na qual se observa o sinal do analito ⁷⁵As separado daquele do interferente ⁴⁰Ar³⁵Cl para o modo de alta resolução.

Estes estudos permitiram estabelecer o modo de resolução adequado para estes analitos, que foi feito através do *software* do equipamento, segundo as recomendações do fabricante e estão em concordância com a literatura.^{6,50,60-62}

5.3 DILUIÇÃO DA AMOSTRA COM SOLVENTE ORGÂNICO

Por ser um dos métodos recomendados pela ASTM⁴⁵⁻⁴⁷, a introdução da amostra no ICP após diluição da mesma com solvente orgânico foi avaliada. Segundo a literatura, encontram-se trabalhos envolvendo o uso de diferentes solventes, tais como xileno⁵⁰, tolueno⁵² e tetrahidrofurano⁶³. Petróleos pesados e extra pesados, com baixo °API, não são facilmente solubilizados e muitas vezes são necessárias misturas de solventes.

Uma das principais desvantagens associadas à análise da amostra simplesmente solubilizada com solvente orgânico é a calibração. Neste caso, as soluções aquosas, convencionalmente utilizadas, devem ser substituídas por soluções preparadas em solvente orgânico.¹⁸ Assim, testou-se inicialmente o solvente orgânico acetonitrila, que é miscível em água. No entanto, verificou-se que a sensibilidade do equipamento decresceu cerca de três vezes comparando-se com os padrões em meio aquoso, possivelmente devido a menor quantidade de amostra que chega ao plasma pelo uso de um nebulizador de menor vazão e de uma câmara de nebulização com resfriamento. Entretanto, o efeito do solvente orgânico no ICP também deve ter contribuído para a diminuição da sensibilidade.

A dessolvatação para o meio orgânico requer uma energia maior quando comparada à dessolvatação para o meio aquoso, resultando em uma diminuição da capacidade de ionização (menor temperatura e densidade eletrônica do plasma) e, conseqüentemente, redução da sensibilidade.⁶⁴⁻⁶⁶

Além disso, houve uma grande deposição de carbono no cone de amostragem em apenas um dia de uso, conforme é mostrado na Figura 8. Esta deposição pode acarretar em uma mudança no diâmetro do orifício do cone, que também afeta a eficiência do transporte dos íons⁶⁷, ou ainda pode obstruir completamente o orifício do cone. Esta deposição também exige que sejam realizados processos de limpeza, frequentemente, o que pode diminuir a vida útil do cone.

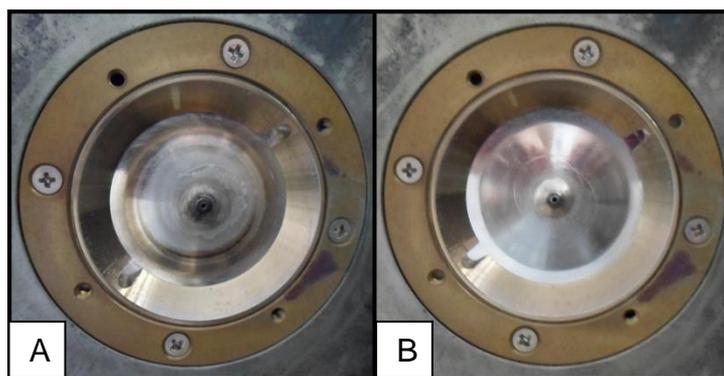


Figura 8. Cone de amostragem: (A) com deposição de carbono; (B) sem deposição de carbono.

Embora os estudos relatados citem a utilização de O_2 como gás auxiliar para facilitar a oxidação do solvente orgânico no plasma e assim reduzir a deposição de carbono nos cones da interface^{65,68}, acredita-se que assim mesmo possa ocorrer deposição de carbono nos cones e nas lentes do equipamento. No entanto, devido a condições estruturais do laboratório não foi possível realizar testes com adição de O_2 .

Assim, devido à dificuldade de calibração, baixa sensibilidade e aos danos que a amostra e o solvente orgânico podem causar ao equipamento, este procedimento de preparo de amostra não foi utilizado.

5.4 DECOMPOSIÇÃO POR VIA ÚMIDA

Para a decomposição da amostra por via úmida utilizou-se HNO_3 , por ser um ácido forte e oxidante que, combinado a altas temperaturas, é capaz de quebrar as ligações C-C dos compostos orgânicos existentes na amostra. Foi feita uma decomposição adicional, com uma mistura de HNO_3 e H_2O_2 , com a finalidade de aumentar o poder oxidante e assim melhorar a decomposição dos compostos orgânicos.¹⁴ A amostra de petróleo foi submetida a diferentes procedimentos de decomposição por via úmida: A – frasco aberto com aquecimento convencional; B – frasco fechado com aquecimento convencional; C – frasco fechado com aquecimento por radiação micro-ondas em presença de HNO_3 ; e D – frasco fechado com aquecimento por radiação micro-ondas em presença de HNO_3 e H_2O_2 , conforme descrito na

parte experimental. O programa de aquecimento utilizado para as decomposições em forno de micro-ondas foi o sugerido para petróleo pelo fabricante do forno. O ajuste do programa de aquecimento para frasco aberto e fechado com aquecimento convencional foi efetuado a partir de testes prévios e com base em evidências visuais e conhecimento do ponto de ebulição do HNO_3 .

A Figura 9 mostra as soluções obtidas da amostra decomposta, na qual pode-se observar que com os procedimentos A e B a decomposição não foi completa, restando sólidos em suspensão de cor amarelada, enquanto que com os procedimentos C e D, foram obtidas soluções límpidas.



Figura 9. Soluções obtidas a partir da amostra decomposta mediante os procedimentos: (A) frasco aberto com aquecimento convencional; (B) frasco fechado com aquecimento convencional; (C) frasco fechado assistida por micro-ondas e HNO_3 ; (D) frasco fechado assistida por micro-ondas e HNO_3 e H_2O_2 .

Apesar de soluções límpidas serem uma boa evidência de que a amostra foi totalmente decomposta, a presença de carbono residual pode afetar as propriedades físicas e provocar a formação de íons poliatômicos interferentes na etapa de determinação dos elementos-traço por ICP-MS.²⁵⁻²⁷ Portanto, para avaliar a eficiência da decomposição por micro-ondas (procedimentos C e D) determinou-se o teor de carbono residual por ICP OES, seguindo metodologia proposta por Gouveia *et al.*²⁵. O teor de carbono na amostra inicial era aproximadamente $85\% \text{ (m/m)}^1$, na solução obtida com o procedimento C o teor foi $11 \pm 3\%$

(n=3), enquanto que para o procedimento D este foi $12 \pm 2\%$ (n=3), indicando que a eficiência de decomposição para os dois procedimentos foi semelhante. Este resultado é concordante com o relatado por Bizzi *et al.*²¹, o qual cita que o H_2O_2 tem por função regenerar o HNO_3 no meio reacional. Sendo assim, a eficiência de decomposição em presença de HNO_3 concentrado é semelhante daquela em presença de HNO_3 diluído e H_2O_2 . Portanto, pode-se dizer que os procedimentos C e D são melhores dentre os estudados, pois a eficiência de decomposição é melhor se comparado aos procedimentos A e B.

5.4.1 Quantificação dos elementos-traço

O modo de resolução para cada elemento foi selecionado de forma que os sinais dos analitos fossem medidos sem a presença de interferentes e/ou segundo recomendações do fabricante. Além disso, os sinais dos isótopos ^{47}Ti , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{98}Mo e ^{139}La foram medidos nos modos de baixa e média resolução; no modo de baixa resolução não se verificaram interferências e, então, foram selecionados os dois modos a fim de se avaliar a melhor sensibilidade.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados encontrados para a amostra submetida a diferentes procedimentos de preparo. A concentração dos elementos La, Pb, Tl, U e Zn foram inferiores aos limites de detecção. Para ^{47}Ti , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{98}Mo , ^{139}La os resultados foram similares para os dois modos de resolução avaliados. Verifica-se ainda que, com o procedimento B, para a maioria dos elementos as concentrações encontradas foram maiores.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados obtidos pela ANOVA (*Analysis of Variance*), para os diferentes procedimentos de preparo de amostra por via úmida. Verifica-se que, com 95% de confiança, os resultados apresentam diferenças significativas, para todos os elementos, pois os valores de p obtidos foram inferiores ao valor de α crítico de 0,05⁶⁹. Tendo-se em vista a eficiência da decomposição, na qual a decomposição por micro-ondas se destaca, utilizou-se o teste *t-student* para avaliar a semelhança entre os procedimentos C (com HNO_3) e D (com HNO_3 e H_2O_2). Os valores de p obtidos estão apresentados na Tabela 15. Com este teste, apenas para As, Cd, Mo e Sr as médias encontradas para os procedimentos C e D são significativamente diferentes, ao nível de confiança de 95%. Assim, pode-se dizer que para ambos procedimentos os resultados obtidos foram semelhantes já que para a maioria dos elementos selecionados as médias obtidas não foram significativamente diferentes.

Tabela 13. Resultados encontrados (n=3) na amostra decomposta com os procedimentos: com aquecimento convencional (A – frasco aberto; B – frasco fechado); frasco fechado com aquecimento por radiação micro-ondas (C – com HNO₃; e D – com HNO₃ e H₂O₂).

Resolução	Isótopos	A			B			C			D		
		Conc. média	Desvio padrão	RSD									
		µg g ⁻¹		%									
Baixa	⁷ Li	1,52	0,04	2,63	1,84	0,04	2,17	1,81	0,02	1,10	1,817	0,003	0,17
	⁴⁷ Ti	0,150	0,024	16,00	1,11	0,07	6,31	0,113	0,001	0,88	0,106	0,014	13,21
	⁵¹ V	22,84	0,14	0,61	25,04	0,33	1,32	23,41	0,52	2,22	23,69	1,00	4,22
	⁵⁹ Co	0,609	0,014	2,30	0,857	0,025	2,92	0,760	0,025	3,29	0,723	0,031	4,29
	⁶⁰ Ni	15,43	0,005	0,03	17,78	0,1	0,56	16,7	0,32	1,92	16,90	0,36	2,13
	⁸⁸ Sr	67,17	4,73	7,04	78,25	0,68	0,87	73,61	1,11	1,51	64,26	3,73	5,80
	⁹⁸ Mo	0,392	0,003	0,77	0,457	0,008	1,75	0,440	0,001	0,23	0,342	0,012	3,51
	¹¹¹ Cd	0,011	0,001	9,09	<LD			0,054	0,004	7,41	0,064	0,002	3,13
Média	²⁴ Mg	297,3	15,0	5,05	320,7	8,9	2,77	260,7	5,2	1,99	247,0	14,5	5,86
	⁴⁷ Ti	0,288	0,002	0,69	0,312	0,023	7,37	0,076	0,005	6,58	0,111	0,007	6,31
	⁵¹ V	21,96	0,19	0,87	26,35	0,32	1,21	22,44	0,56	2,50	22,21	0,27	1,22
	⁵² Cr	0,028	0,003	10,71	0,050	0,020	40,00	<LD			<LD		
	⁵⁶ Fe	5,37	0,38	7,08	9,28	0,75	8,08	5,21	0,50	9,60	5,07	0,25	4,93
	⁵⁹ Co	0,708	0,037	5,23	0,792	0,044	5,56	0,795	0,021	2,64	0,760	0,024	3,16
	⁶⁰ Ni	16,02	1,03	6,43	18,95	0,69	3,64	16,57	0,05	0,30	16,69	0,43	2,58
	⁶³ Cu	0,031	0,001	3,23	0,222	0,032	14,41	0,037	0,005	13,51	0,063	0,008	12,70
	⁷⁵ As	0,167	0,007	4,19	0,166	0,017	10,24	0,133	0,006	4,51	0,182	0,003	1,65
	⁹⁶ Mo	0,372	0,012	3,23	0,361	0,011	3,05	0,459	0,006	1,31	0,361	0,017	4,71
⁹⁸ Mo	0,317	0,007	2,21	0,419	0,001	0,24	0,459	0,01	2,18	0,349	0,022	6,30	

Tabela 14. Resultados do teste ANOVA (valores de p) para comparação dos diferentes procedimentos de decomposição por via úmida (A, B, C e D).

Resolução	Isótopos	valor de p	Resolução	Isótopos	valor de p
Baixa	^7Li	$2,3 \times 10^{-6}$	Média	^{24}Mg	0,0001
	^{47}Ti	$2,6 \times 10^{-8}$		^{47}Ti	$1,2 \times 10^{-6}$
	^{51}V	0,0034		^{51}V	$1,2 \times 10^{-7}$
	^{59}Co	$8,0 \times 10^{-6}$		^{56}Fe	$2,0 \times 10^{-5}$
	^{60}Ni	0,0010		^{59}Co	0,0377
	^{88}Sr	0,0006		^{60}Ni	0,0024
	^{98}Mo	0,0001		^{63}Cu	0,0001
	^{111}Cd	$3,4 \times 10^{-6}$		^{75}As	0,0048
			^{96}Mo	0,0001	
			^{98}Mo	0,0001	

Tabela 15. Resultados obtidos com o teste *t-student* (valores de p) para comparação das médias obtidas com os procedimentos de decomposição com aquecimento por micro-ondas C (com HNO_3) e D (com HNO_3 e H_2O_2).

Resolução	Isótopos	valor de p	Resolução	Isótopos	valor de p
Baixa	^7Li	0,693	Média	^{24}Mg	0,198
	^{47}Ti	0,520		^{47}Ti	0,006
	^{51}V	0,683		^{51}V	0,557
	^{59}Co	0,253		^{56}Fe	0,705
	^{60}Ni	0,577		^{59}Co	0,130
	^{88}Sr	0,014		^{60}Ni	0,740
	^{98}Mo	0,002		^{63}Cu	0,063
	^{111}Cd	0,048		^{75}As	$2,3 \times 10^{-4}$
			^{96}Mo	0,005	
			^{98}Mo	0,008	

Os limites de detecção (LDs) e de quantificação (LQs) foram calculados a partir do desvio padrão (σ) de 10 leituras consecutivas do branco de cada procedimento de decomposição, de forma que $\text{LD} = 3x\sigma + m$ e $\text{LQ} = 10x\sigma + m$, onde m é a média das 10 leituras do branco. Na Tabela 16 são apresentados os LDs e LQs obtidos para os diferentes procedimentos de decomposição, bem como os coeficientes angulares (a) das curvas de calibração.

Tabela 16. LD e LQ para os diferentes procedimentos e coeficientes angulares (a) das curvas de calibração.

Resolução	Isótopo	A		B		C		D		a
		LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	
		$\mu\text{g g}^{-1}$								
Baixa	⁷ Li	0,0087	0,0288	0,0070	0,0240	0,0050	0,0073	0,0015	0,0053	84503
	⁴⁷ Ti	0,0373	0,0636	0,3420	0,5270	0,0313	0,0613	0,0473	0,0801	23668
	⁵¹ V	0,0127	0,0384	0,0330	0,0460	0,0030	0,0070	0,0098	0,0193	344556
	⁵⁹ Co	0,0013	0,0043	0,0170	0,0510	0,0045	0,0053	0,0130	0,0210	413277
	⁶⁰ Ni	0,0042	0,0138	0,0070	0,0230	0,0033	0,0058	0,0015	0,0048	88642
	⁶⁶ Zn	0,0435	0,0743	0,4800	0,6160	0,0063	0,0210	0,0125	0,0360	29068
	⁸⁸ Sr	0,0044	0,0147	0,0280	0,0320	0,0033	0,0105	0,0095	0,0153	519405
	⁹⁸ Mo	0,0465	0,1349	0,0030	0,0090	0,0045	0,0050	0,0003	0,0013	93737
	¹¹¹ Cd	0,0004	0,0011	0,0013	0,0042	0,0004	0,0021	0,0005	0,0015	46985
	¹³⁹ La	0,0003	0,0008	0,0010	0,0050	0,0003	0,0008	0,0007	0,0027	585430
	²⁰⁵ Tl	0,0003	0,0013	0,0400	0,0650	0,0030	0,0073	0,0100	0,0210	574729
	²⁰⁴ Pb	0,0063	0,0208	0,0070	0,0150	0,0013	0,0038	0,0005	0,0018	10315
	²⁰⁶ Pb	0,0069	0,0232	0,0030	0,0100	0,0080	0,0090	0,0028	0,0097	180868
	²⁰⁷ Pb	0,0062	0,0207	0,0360	0,0430	0,0130	0,0143	0,0073	0,0088	165669
²⁰⁸ Pb	0,0066	0,0221	0,0110	0,0180	0,0078	0,0088	0,0043	0,0053	390984	
²³⁸ U	0,0015	0,0069	0,0010	0,0030	0,0055	0,0078	0,0012	0,0043	801961	
Média	²⁴ Mg	0,1194	0,2839	0,1790	0,2480	0,0353	0,0580	0,0220	0,0735	11098
	⁴⁷ Ti	0,0696	0,1568	0,0250	0,0720	0,0125	0,0238	0,0105	0,0298	1883
	⁵¹ V	0,0153	0,0433	0,0010	0,0030	0,0008	0,0023	0,0005	0,0013	22799
	⁵² Cr	0,0069	0,0188	0,0020	0,0070	0,0003	0,0013	0,0010	0,0028	19769
	⁵⁶ Fe	0,0358	0,0874	0,0220	0,0720	0,0265	0,0303	0,0085	0,0280	26253
	⁵⁹ Co	0,0013	0,0043	0,0050	0,0080	0,0010	0,0020	0,0013	0,0025	25691
	⁶⁰ Ni	0,0064	0,0163	0,0210	0,0690	0,0018	0,0108	0,0048	0,0158	5689
	⁶³ Cu	0,0152	0,0505	0,0060	0,0200	0,0010	0,0035	0,0015	0,0048	11492
	⁶⁶ Zn	0,0522	0,0891	0,6180	0,8860	0,0063	0,0195	0,0533	0,1238	2354
	⁷⁵ As	0,0013	0,0016	0,0030	0,0110	0,0095	0,0120	0,0013	0,0045	2061
	⁹⁶ Mo	0,0030	0,0098	0,0370	0,0470	0,0005	0,0020	0,0090	0,0110	4803
⁹⁸ Mo	0,0023	0,0078	0,0110	0,0160	0,0033	0,0040	0,0025	0,0035	7057	
¹³⁹ La	0,0002	0,0005	0,0010	0,0030	0,0008	0,0023	0,0001	0,0003	39077	

Observa-se que os LDs determinados no modo de média resolução foram mais baixos que os determinados no modo de baixa resolução para o mesmo isótopo, isto é devido ao menor ruído instrumental no modo de média resolução⁶. Observa-se ainda que, em geral, os menores LDs são obtidos para os procedimentos de decomposição com aquecimento por micro-ondas.

Para a avaliação da exatidão dos métodos propostos, foram analisados materiais de referência certificados. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 17 e 18. Observa-se que a recuperação variou de 91 a 109% para o NIST 1634c, exceto para Co, para o qual a recuperação foi 68%. Foi utilizado o teste *t-student* para comparação de médias, e com 95% de confiança, não houve diferença significativa para As, Se, Ni e V entre as médias encontradas e os valores certificados.

Para o HU-1, as recuperações ficaram entre 90 e 109% e pelo teste *t-student* não houve diferença significativa entre os valores médios encontrados e os certificados, com 95% de confiança. Com exceção do Mo, no qual a recuperação foi 15%, possivelmente devido à formação de óxidos (MoO₂ ou Mo₂O₃) que são insolúveis em meio ácido⁷⁰, e para Cd e Cr, para os quais a recuperação foi 116%.

Tabela 17. Resultados da análise do material de referência certificado NIST 1634c (n=3), decomposto mediante procedimento B.

Isótopo	Resolução	Valor	Desvio	Valor	Desvio
		certificado	padrão	encontrado	padrão
$\mu\text{g g}^{-1}$					
⁷⁵ As		0,1426	0,0064	0,1531	0,0170
⁷⁷ Se		0,1020	0,0038	0,1112	0,0183
⁶⁰ Ni	Média	17,54	0,21	18,10	0,40
⁵¹ V		28,19	0,40	25,76	0,79
⁵⁹ Co		0,151	0,0051	0,1028	0,0075

Tabela 18. Resultados da análise do material de referência certificado HU-1 (n=3), decomposto mediante procedimento C.

Resolução	Isótopos	Valor certificado	Valor encontrado \pm
		\pm desvio padrão	desvio padrão
$\mu\text{g g}^{-1}$			
Baixa	^{48}Ti	9 ± 2	9 ± 1
	^{51}V	$7 \pm 0,5$	$7 \pm 0,4$
	^{60}Ni	45 ± 3	46 ± 1
	^{66}Zn	16 ± 2	15 ± 2
	^{98}Mo	11 ± 1	$2 \pm 0,1$
	^{111}Cd	15 ± 1	17 ± 1
	^{204}Pb	20 ± 1	$18 \pm 0,5$
	^{206}Pb	20 ± 1	20 ± 1
	^{207}Pb	20 ± 1	19 ± 1
	^{208}Pb	20 ± 1	19 ± 1
Média	^{24}Mg	11 ± 1	12 ± 1
	^{47}Ti	9 ± 2	9 ± 1
	^{51}V	$7 \pm 0,5$	$7 \pm 0,2$
	^{52}Cr	15 ± 2	17 ± 1
	^{60}Ni	45 ± 3	43 ± 1
	^{63}Cu	3132 ± 226	3049 ± 69
	^{66}Zn	16 ± 2	14 ± 2
	^{96}Mo	11 ± 1	$2 \pm 0,1$
^{98}Mo	11 ± 1	$2 \pm 0,1$	

5.5 DECOMPOSIÇÃO POR VIA SECA

Testou-se também um procedimento baseado no método proposto pela ASTM⁴⁴, de decomposição por via seca em forno tipo mufla. Segundo o procedimento oficial faz-se uso de H_2SO_4 , entretanto nesta etapa foi utilizado HNO_3 destilado, devido às menores impurezas existentes, com o intuito de melhorar os LDs. Este método é adequado para decomposição de petróleo pois elimina completamente os compostos orgânicos da amostra. No entanto, o tempo necessário para a decomposição é muito longo. Para o procedimento adotado, a

solução resultante se apresentou límpida, pois o resíduo obtido no cadinho foi completamente solúvel em ácido nítrico diluído.

Os resultados são apresentados na Tabela 19 e os LDs e LQs na Tabela 20. É possível observar na Tabela 19 que com este procedimento obteve-se um grande desvio padrão para a maioria dos elementos avaliados, bem como maiores LDs quando comparados com os outros procedimentos avaliados. Com o teste *t-student* para comparação das médias obtidas com o procedimento E (decomposição por via seca) com aquelas obtidas com o procedimento D (decomposição por via úmida, na qual obteve-se os melhores resultados), observa-se que apenas para As, Cd, Cu e Fe as médias foram significativamente diferentes, com nível de confiança de 95%, conforme apresentado na Tabela 21. Para As, Cd e Cu a diferença pode ser devido a perdas por volatilização, devido a alta temperatura empregada.^{14,18} Já que para Fe, a concentração obtida para o procedimento E foi maior que a obtida para o procedimento D. É possível a ocorrência de uma contaminação durante o procedimento em virtude do uso de sistema aberto e em contato com a atmosfera do laboratório.

Tabela 19. Concentrações dos elementos encontradas na amostra decomposta por via seca (n=3).

Resolução	Isótopos	Conc.	Desvio	RSD	Resolução	Isótopos	Conc.	Desvio	RSD
		média	padrão	%			média	padrão	%
		$\mu\text{g g}^{-1}$					$\mu\text{g g}^{-1}$		
Baixa	⁷ Li	1,74	0,21	12,31	Média	²⁴ Mg	282,45	34,94	12,37
	⁴⁷ Ti	0,239	0,018	7,40		⁴⁷ Ti	0,135	0,024	18,07
	⁵¹ V	22,64	1,22	5,41		⁵¹ V	23,38	1,92	8,20
	⁵⁹ Co	0,689	0,082	11,87		⁵⁶ Fe	6,04	0,52	8,61
	⁶⁰ Ni	16,71	1,888	11,87		⁵⁹ Co	0,700	0,070	10,03
	⁸⁸ Sr	67,48	1,20	11,30		⁶⁰ Ni	14,26	1,28	8,97
	⁹⁸ Mo	0,342	0,007	1,77		⁶³ Cu	2,462	0,198	8,04
	¹¹¹ Cd	0,034	0,006	2,16		⁷⁵ As	0,135	0,015	10,88
					⁹⁶ Mo	0,344	0,052	15,05	
					⁹⁸ Mo	0,358	0,051	14,12	

Tabela 20. LDs e LQs para a decomposição por via seca

Resolução	Isótopo	LD	LQ	Resolução	Isótopo	LD	LQ
		$\mu\text{g g}^{-1}$				$\mu\text{g g}^{-1}$	
Baixa	^7Li	0,0077	0,0257	Média	^{24}Mg	0,0380	0,0779
	^{47}Ti	0,0704	0,0905		^{47}Ti	0,0028	0,0060
	^{51}V	0,0002	0,0006		^{51}V	0,0005	0,0017
	^{59}Co	0,0593	0,1637		^{52}Cr	0,0008	0,0019
	^{60}Ni	0,2126	0,6792		^{56}Fe	0,0115	0,0382
	^{66}Zn	0,1080	0,2467		^{59}Co	0,0572	0,1590
	^{88}Sr	0,0068	0,0097		^{60}Ni	0,1945	0,6174
	^{98}Mo	0,0005	0,0015		^{63}Cu	0,2855	0,6433
	^{111}Cd	0,0013	0,0027		^{66}Zn	0,1033	0,2305
	^{139}La	0,0043	0,0050		^{75}As	0,0059	0,0154
	^{205}Tl	0,0025	0,0025		^{96}Mo	0,0017	0,0046
	^{204}Pb	0,0300	0,0852		^{98}Mo	0,0013	0,0020
	^{206}Pb	0,0280	0,0932		^{139}La	0,0002	0,0006
	^{207}Pb	0,0250	0,0834				
	^{208}Pb	0,0345	0,0943				
^{238}U	0,0004	0,0004					

Tabela 21. Valores de p obtidos no teste *t-student* para comparação das médias obtidas com os procedimentos D (decomposição por via úmida com aquecimento por micro-ondas com HNO_3 e H_2O_2) e E (decomposição por via seca).

Resolução	Isótopos	valor de p	Resolução	Isótopos	valor de p
Baixa	^7Li	0,581	Média	^{24}Mg	0,180
	^{47}Ti	0,050		^{47}Ti	0,090
	^{51}V	0,313		^{51}V	0,354
	^{59}Co	0,531		^{56}Fe	0,044
	^{60}Ni	0,365		^{59}Co	0,233
	^{88}Sr	0,863		^{60}Ni	0,036
	^{98}Mo	1,000		^{63}Cu	0,003
	^{111}Cd	0,019		^{75}As	0,006
				^{96}Mo	0,622
				^{98}Mo	0,784

Desta forma, este procedimento apesar de apresentar uma boa eficiência de oxidação dos compostos orgânicos e apresentar resultados semelhantes para a maioria dos elementos avaliados, quando comparado ao procedimento de decomposição por via úmida, é um procedimento de longa duração, cujos LDs e desvios padrão são maiores.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível avaliar as particularidades dos diferentes métodos de preparo de amostras no que se refere à decomposição de petróleo. Na decomposição em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas obteve-se melhores resultados, tendo-se em vista os elevados limites de pressão e temperatura que favorecem a decomposição da amostra. Devido à complexidade do petróleo, principalmente, no que se refere ao elevado teor de compostos orgânicos, interferências por íons poliatômicos foram observadas para as soluções das amostras decompostas. Desta forma, ficou evidente a necessidade do uso do ICP-MS de duplo foco que permite a seleção de três diferentes modos de resolução para eliminar a interferência por íons poliatômicos sobre o sinal dos analitos. Adicionalmente, os resultados sugerem que poderá haver comprometimento da exatidão dos resultados na determinação de elementos-traço em petróleo empregando-se ICP-MS do tipo quadrupolo.

A metodologia proposta baseada no uso da decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas seguida pela quantificação de elementos-traço por ICP-MS de duplo foco permite a quantificação desses elementos no petróleo de forma rotineira, com redução do volume de reagentes, elevada eficiência de decomposição e LDs na ordem de partes por bilhão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Analysis*; John Wiley & Sons, 2001.
- (2) Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Product Analysis*; John Wiley & Sons, 2002.
- (3) Oliveira, H. R.; Mesko, M. F.; Vale, M. G. R.; Silveira, C. A. P.; Picoloto, R. S.; Becker, E. M. *Microchem. J.* **2014**, *116*, 55.
- (4) Becker, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2007.
- (5) Gießmann, U.; Greb, U. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *350*, 186.
- (6) Jakubowski, N.; Moens, L.; Vanhaecke, F. *Spectrochim. Acta Part B* **1998**, *53*, 1739.
- (7) Mello, P. A.; Pereira, J. S. F.; Mesko, M. F.; Barin, J. S.; Flores, E. M. M. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *746*, 15.
- (8) Sánchez, R.; Todolí, J. L.; Lienemann, C.-P.; Mermet, J.-M. *Spectrochim. Acta Part B* **2013**, *88*, 104.
- (9) Thomas, R. *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Third Edition*; CRC Press: New York, 2013.
- (10) Dean, J. R. *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2005.
- (11) Giné, M. F. *Espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS)*; CENA: Piracicaba, 1999.
- (12) Wiedmeyer, T. W. M. R. H. *At. Spectrosc.* **1998**, *19*, 150.
- (13) Analytical Methods Committee, A. N. *Anal. Method.* **2013**, *5*, 2914.
- (14) Krug, F. J. *Métodos de preparo de amostras - Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas para análise elementar*; CENA/USP: Piracicaba, 2008.
- (15) Arruda, M. A. Z.; Santelli, R. E. *Quím. Nova* **1997**, *20*, 638.
- (16) Knapp, G. *Mikrochim. Acta* **1991**, *104*, 445.
- (17) Flores, É. M. d. M.; Barin, J. S.; Paniz, J. N. G.; Medeiros, J. A.; Knapp, G. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 3525.

- (18) Botto, R. I. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Zoltan, M., Ralph, S., Eds.; Elsevier: 2003; Vol. Volume 41, p 683.
- (19) Rocha, D. L.; Batista, A. D.; Rocha, F. R. P.; Donati, G. L.; Nóbrega, J. A. *TrAC Trend. Anal. Chem.* **2013**, *45*, 79.
- (20) Bizzi, C. A.; Barin, J. S.; Garcia, E. E.; Nóbrega, J. A.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M. *Spectrochim. Acta Part B* **2011**, *66*, 394.
- (21) Bizzi, C. A.; Flores, E. L. M.; Nobrega, J. A.; Oliveira, J. S. S.; Schmidt, L.; Mortari, S. R. *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, *29*, 332.
- (22) Bizzi, C. A.; Flores, E. M. M.; Barin, J. S.; Garcia, E. E.; Nóbrega, J. A. *Microchem. J.* **2011**, *99*, 193.
- (23) Bizzi, C. A.; Flores, E. M. M.; Picoloto, R. S.; Barin, J. S.; Nobrega, J. A. *Anal. Method.* **2010**, *2*, 734.
- (24) Castro, J. T.; Santos, E. C.; Santos, W. P. C.; Costa, L. M.; Korn, M.; Nóbrega, J. A.; Korn, M. G. A. *Talanta* **2009**, *78*, 1378.
- (25) Gouveia, S. T.; Silva, F. V.; Costa, L. c. M.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *445*, 269.
- (26) Wasilewska, M.; Goessler, W.; Zischka, M.; Maichin, B.; Knapp, G. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 1121.
- (27) Krushevska, A.; Barnes, R. M.; Amarasiriwaradena, C. J.; Foner, H.; Martines, L. *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 845.
- (28) Selley, R. C. *Elements of petroleum geology*; Second Edition ed.; Academic Press: San Diego, 2012.
- (29) Eser, S.; Riazi, M. R. In *Petroleum Refining and Natural Gas Processing*; Riazi, M. R., Eser, S., Agrawal, S. S., Peña Díez, J. L., Eds.; ASTM International: West Conshohocken, 2013.
- (30) MPB/COPPE/UFRJ *História do petróleo* <<http://www.petroleo.coppe.ufrj.br/historia-do-petroleo/>> Acessado em 15 de agosto de 2014.
- (31) Lucchesi, C. F. *Estudos Avançados* **1998**, *12*, 17.
- (32) EIA - U.S. Energy Information Administration. <<http://www.eia.gov/countries/>> Acessado em 15 de setembro de 2014.

- (33) *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2013*; Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, A., Ed.; ANP: Rio de Janeiro.
- (34) Eser, S.; Guitian, J. In *Petroleum refining and natural gas processing*; Riazi, M. R., Eser, S., Agrawal, S. S., Peña Díez, J. L., Eds.; ASTM International: West Conshohocken, 2013.
- (35) ASTM D4175-09 - Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants, 2009.
- (36) Caumette, G.; Lienemann, C.-P.; Merdrignac, I.; Bouyssiére, B.; Lobinski, R. *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 263.
- (37) Samecka-Cymerman, A.; Kolon, K.; Kempers, A. J. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *49*, 317.
- (38) Lienemann, C., P.; Dreyfus, S.; Pecheyran, C.; Donard, O., F.X. *Oil Gas Sci. Technol.* **2007**, *62*, 69.
- (39) Barwise, A. J. G. *Energ. Fuel.* **1990**, *4*, 647.
- (40) Ball, J. S.; Wenger, W. J.; Hyden, H. J.; Horr, C. A.; Myers, A. T. *J. Chem. Eng. Data* **1960**, *5*, 553.
- (41) Ellrich, J.; Hirner, A.; Stärk, H. *Chem. Geol.* **1985**, *48*, 313.
- (42) El-Gayar, M. S.; Mostafa, A. R.; Abdelfattah, A. E.; Barakat, A. O. *Fuel Process. Technol.* **2002**, *79*, 13.
- (43) Taki, M.; Asahara, T.; Mandai, Y.; Uno, T.; Nagai, M. *Energ. Fuel.* **2009**, *23*, 5003.
- (44) ASTM UOP Method 391-09 - Trace Metals in Petroleum Products or Organics by AAS, 2009.
- (45) ASTM; D 5863-00a(2011) - Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry, 2011.
- (46) ASTM D 5708-11 - Standard Test Methods for determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry, 2011.

- (47) ASTM D 7691-11 - Standard Test Method for multielement Analysis of Crude Oils using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), 2011.
- (48) ASTM D 7622-10 - Standard Test Method for Total Mercury in Crude Oil using Combustion and Direct Cold Vapor Atomic Absorption Method with Zeeman Background Correction, 2010.
- (49) ASTM D 7623-10 - Standard Test Method for Total Mercury in Crude Oil using Combustion-gold Amalgamation and cold Vapor Atomic Absorption Method, 2010.
- (50) Pohl, P.; Vorapalawut, N.; Bouyssiere, B.; Carrier, H.; Lobinski, R. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 704.
- (51) Kahen, K.; Strubinger, A.; Chirinos, J. R.; Montaser, A. *Spectrochim. Acta Part B* **2003**, *58*, 397.
- (52) Duyck, C.; Miekeley, N.; Fonseca, T. C. O.; Szatmari, P.; Neto, E. V. D. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 978.
- (53) Maryutina, T. A.; Soin, A. V. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5896.
- (54) Soin, A. V.; Maryutina, T. A.; Arbuzova, T. V.; Spivakov, B. Y. *J. Anal. Chem.* **2010**, *65*, 571.
- (55) 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, É. M. M. *Microchem. J.* **2010**, *96*, 4.
- (56) Amorim, F. A. C.; Lima, D. C.; Amaro, J. A. A.; Vale, M. G. R.; Ferreira, S. L. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1566.
- (57) Pereira, J. S. F.; Mello, P. A.; Moraes, D. P.; Duarte, F. A.; Dressler, V. L.; Knapp, G.; Flores, É. M. M. *Spectrochim. Acta Part B* **2009**, *64*, 554.
- (58) Sanabria Ortega, G.; Pécheyran, C.; Hudin, G.; Marosits, E.; Donard, O. F. X. *Microchem. J.* **2013**, *106*, 250.
- (59) López, L.; Lo Mónaco, S. *Fuel* **2004**, *83*, 365.
- (60) Feldmann, I.; Tittes, W.; Jakubowski, N.; Stuewer, D.; Giessmann, U. *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 1007.
- (61) Prohaska, T.; Kollensperger, G.; Krachler, M.; De Winne, K.; Stingeder, G.; Moens, L. *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 335.

- (62) Xie, H.; Huang, K.; Liu, J.; Nie, X.; Fu, L. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 393, 2075.
- (63) Pohl, P.; Dural, J.; Vorapalawut, N.; Merdrignac, I.; Lienemann, C. P.; Carrier, H.; Grassl, B.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, 25, 1974.
- (64) Pan, C.; Zhu, G.; Browner, R. F. *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, 5, 537.
- (65) Hutton, R. C. *J. Anal. At. Spectrom.* **1986**, 1, 259.
- (66) Blades, M. W.; Caughlin, B. L. *Spectrochim. Acta Part B* **1985**, 40, 579.
- (67) Dreyfus, S.; Pécheyran, C.; Magnier, C.; Prinzhofer, A.; Lienemann, C. P.; Donard, O. F. X. *J. ASTM Int.* **2005**, 2, 8.
- (68) Magyar, B.; Lienemann, P.; Vonmont, H. *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, 41, 27.
- (69) Bussab, W. d. O.; Morettin, P. A. *Estatística Básica*; 8^a ed.; Editora Saraiva: São Paulo, 2013.
- (70) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Taylor and Francis: Boca Raton, FL, 2007.