

EXTRAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS DO PETRÓLEO EM BANHO DE ULTRASSOM TERMOSTATIZADO

Data de submissão: 22/12/2023

Data de aceite: 01/02/2024

Aloisio Jose Bueno Cotta

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Campus São Mateus. São Mateus - ES.
<http://lattes.cnpq.br/3298545143757892>

Davi Aguiar De Araújo

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Campus de Goiabeiras, Vitória - ES.
<http://lattes.cnpq.br/4068929503485577>

Honério Coutinho de Jesus

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Campus de Goiabeiras, Vitória - ES.
<http://lattes.cnpq.br/7418271091830003>

Renato Pereira de Andrade

Instituto Federal de Educação, Ciência E Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais. Campus Juiz de Fora - MG.
<http://lattes.cnpq.br/0116697763506568>

RESUMO: As necessidades da indústria do petróleo por estudos dedicados à determinação de metais e ametais abrangem todas suas ações, desde as etapas de prospecção e exploração, até a produção e refino dos óleos. Nos últimos

anos, a análise de metais e ametais em óleo bruto tem recebido atenção especial graças ao desenvolvimento e popularização de técnicas multi-elementares de alta sensibilidade, como a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um novo procedimento de extração de metais e ametais a partir de amostras de petróleo. Neste, pequenas quantidades de uma base (hidróxido de tetrametilamônio - TMAH) e um agente complexante (ácido etilenodiaminotetracético - EDTA) são empregados em um processo assistido por ultrassom, com temperatura controlada, para promover a extração. Os efeitos da temperatura (entre 40 e 70 °C) e as quantidades (100 a 300 µL) dos extratores, TMAH 25 % e solução de EDTA 34 mM, foram avaliadas através de um planejamento fracionário 2³⁻¹. Um conjunto de sete elementos (Ba, Mn, Sr, Fe, Cu, Na e Mo) foi completamente transferido para a fase aquosa extratora, a qual pode ser analisada por ICP-MS, sem necessidade de adaptações, e empregando-se padrões aquosos para calibração do espectrômetro. A avaliação conjunta dos dados destes sete elementos revelou que a extração é mais

efetiva combinando EDTA no nível superior com TMAH no inferior, independentemente da temperatura utilizada.

PALAVRAS-CHAVE: metais, EDTA, planejamento experimental, ICP-MS.

EXTRACTION OF INORGANIC CONSTITUENTS FROM PETROLEUM IN A THERMOSTATED ULTRASOUND BATH

ABSTRACT: The oil industry's needs for studies focused in the determination of metals and non-metals cover all its actions, from the prospecting and exploration stages, to the production and refining of oils. In recent years, the analysis of metals and non-metals in crude oil has received special attention thanks to the development and popularization of highly sensitive multi-element techniques, such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The present work aimed to develop a new procedure for extracting metals and non-metals from petroleum samples. In this, a small amount of a base (tetramethylammonium hydroxide - TMAH) and a complexing agent (ethylenediaminetetraacetic acid - EDTA) are used in an ultrasound-assisted process, with controlled temperature, to promote extraction. The effects of temperature (between 40 and 70 °C) and quantities (100 to 300 μ L) of extractants, 25 % TMAH and 34 mM EDTA solution, were evaluated through a fractionated experimental design 2^{3-1} . A set of seven elements (Ba, Mn, Sr, Fe, Cu, Na and Mo) was completely transferred to the aqueous extraction phase, which can be analyzed by ICP-MS, without the need for adaptations, and using aqueous standards to calibrate the instrument. The conjunctive evaluation of data for these seven elements revealed that extraction is more effective combining EDTA at the upper level with TMAH at the lower level, regardless of the temperature.

KEYWORDS: metais, EDTA, experimental design, ICP-MS

1 | INTRODUÇÃO

A produção de petróleo no Brasil cresceu 5,5 % em 2020 e ultrapassou 3,02 milhões de barris/dia em 2022, com os campos do pré-sal sendo responsáveis por 75 % da produção (ANP, 2022). Nestes o óleo extraído contém quantidades significativas de água emulsionada com sais dissolvidos, principalmente cloretos de sódio, cálcio e magnésio, cuja soma pode exceder 25g/L (Falla et al. 2006; Bahadori et al. 2012; Pessoa et al. 2012; Souza et al. 2020a; França et al. 2021).

A extração dos constituintes inorgânicos do petróleo bruto não é um processo fácil, uma vez que, estes estão dispersos em frações distintas de hidrocarbonetos e compostos policíclicos. Por exemplo, quantidades variáveis de Na, Ca, Mg, Al, Zn e Ti que estão presentes como sais solúveis, sulfitos, e óxidos, e em combinação com ácidos naftênicos podem ser parcialmente removidos por simples extração com água (Abbas et al. 2010). No entanto, V, Ni, Fe, Cr e Mo, geralmente, estão na forma de asfaltenos e complexos organometálicos de porfirinas solúveis em óleo, que são de difícil remoção, e se concentram nas frações residuais do refino (Kalichevsky e Stagner, 1942; Yen, 1975; Ali e Abbas 2006; Nuranbaeva et al. 2013, Shang et al. 2016). Souza et al. (2015) demonstrou a

utilidade do método ASTM 6479-99 (com misturas de xileno, álcool isopropílico e acetona, sob ebulição) para extrair Na, Ca, Mg, Fe e Sr do petróleo para uma fase aquosa usada para quantificação por ICP-OES.

Metais e ametais presentes no óleo precisam ser quantificados e removidos das matérias-primas para evitar problemas operacionais durante o processamento (Smith e Arnold, 1992; Pereira et al. 2015, Souza et al. 2020b). Geralmente, as análises são feitas antes e após a etapa de dessalinização, seguindo procedimentos padronizados (Koshelev et al. 2000; Speight 2001). Mas, como destacado por Soin e colaboradores (2010), a maioria dos procedimentos internacionalmente recomendados são complicados, aplicáveis a apenas um pequeno conjunto de analitos e ainda apresentarem elevados limites de quantificação.

Muitos métodos alternativos já foram testados, por exemplo, Kukes e Battiste (1985) usaram ácido fosforoso (H_3PO_3) entre 200 e 500° C, Eidem (1988) usou o ácido fosfórico (H_3PO_4) à 260° C e Michlmayr (1977) alcançou 50 % de remoção de Ni e V ao tratar o óleo pesado na proporção (1:1) com solução 1 molar de $FeCl_3$ e HCl por 30 min a 93° C. Abbas et al. (2010) avaliaram que o uso de soluções diluídas de ácidos, sais ($FeCl_3$, $SnCl_2$, Na_2SO_4 ou $MgSO_4$), ou agente complexante (EDTA), combinados com aquecimento (200 a 250° C) e centrifugação, promovem a remoção parcial de diversos metais. Porém, o tratamento do óleo à 250° C por 30 min., com 5 % ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, seguido de lavagem e centrifugação extraiu até 85 % do Na, Ca, Fe, Zn, Al, Cr, Ni e V para a fase aquosa, à qual pôde ser analisada por técnicas instrumentais para quantificação dos metais. Porém, a formação de uma emulsão estável foi apontada como empecilho à aplicação do método. Shang et al. (2016) alcançou 80 % de eficiência de extração de Ni e V após irradiar dispersões de ácido metassulfônico em petróleo com microondas.

Técnica similar foi desenvolvida por Garwood (1972), mas com menores quantidades de H_2SO_4 . Greaney e Polini (1998) combinaram extratores alcalinos (NaOH, KOH ou NH_4OH) com agentes de transferência de fase (surfactante Triton X-100, e hidróxido de tetrabutilamônio - TBAH), entre 100 e 180° C, com fluxo de ar a 10 atm, porém a formação de emulsões foi novamente reportada como prejudicial à obtenção do extrato, além de comprometer sua posterior análise.

A determinação de metais e ametais em óleo bruto voltou a receber atenção graças a popularização de técnicas multi-elementares de alta sensibilidade, como o ICP-MS (espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado). A análise por injeção direta do petróleo no ICP-MS é conveniente, mas está sujeita a uma série de complicações, uma vez que esta técnica foi originalmente desenvolvida para amostras aquosas. Além disso, a falta de padrões de calibração, preparados em matriz idêntica às amostras; dificuldades para nebulizar e injetar o aerossol com alta carga orgânica no plasma sem sua extinção; necessidade de longos tempos de lavagem entre amostras; ocorrência de “efeitos memória”, e a formação adicional de interferentes poliatômicos (C_2^+ , CO_2^+ , ArC^+), afetam as

determinações (Lienemann et al. 2007). Nem os aparelhos adaptados com kit de injeção de oxigênio ao plasma estão livres de dificuldades, pois a formação de depósitos carbonáceos sobre os cones e lentes do espectrômetro, mesmo após diluição das amostras (1:10) com o-xileno, comprometem as análises (Kahen et al. 2003; Nelson e McCurdy, 2017). Por isso, com frequência as amostras são decompostas por ataque multi-ácido, com alto poder oxidante, ou por combustão, antes das determinações (Pereira 2011; Mello et al. 2012; Ortega et al. 2013; Walkner et al. 2017; Mohammad et al. 2019).

No geral, os métodos de decomposição são lentos e perigosos, tanto pelo manuseio de reagentes tóxicos e corrosivos em altas temperaturas, como pelo risco de explosão, decorrente da elevada pressão desenvolvida no interior dos frascos de digestão como consequência da geração de gases (p. ex.: CO₂). Além disso, apresentam baixa produtividade por requerem várias horas para completar a digestão e pelo limitado número de amostras que são preparadas em cada lote (Cotta e Enzweiler, 2012; Pontes et al. 2013). Mello e colaboradores (2012) revisaram uma década de publicações, e compilaram uma extensa lista de técnicas de preparo de amostras de petróleo para análise elementar e especiação.

Uma vez que, a maioria das técnicas de digestão são insalubres e de alto risco, os procedimentos de extração despontam como uma boa alternativa, pois são de fácil aplicação e por empregarem condições menos drásticas (Cassella et al. 2018). Neste processo, os analitos são simplesmente removidos de seus sítios na matriz da amostra e solubilizados na solução extratora, sem a necessidade de digestão (Perera e Stevens 2011). A efetividade do processo depende essencialmente da penetração da solução extratora na matriz da amostra, o que é favorecido pela agitação da mistura ou com a aplicação de uma fonte auxiliar de energia, como o ultrassom (Castro e Capote 2007). Desta forma, a transferência dos analitos entre as fases é acelerada, o que contribui para tornar o processo rápido e eficiente (Cravotto e Cintas 2012).

Robaina et al. (2016) propôs um novo procedimento para completa transferência dos cloretos da amostra de petróleo para uma fase aquosa, o qual é baseado na técnica de Extração Induzida por Quebra de Emulsão (EIQE). O procedimento, inicia com a agitação por 90 min da mistura (0,5g de amostra + 0,5g de óleo mineral e 5 mL de solução aquosa à 2,5 % (m/v) de Triton X-114, surfactante não iônico) para formação de uma emulsão óleo em água, à qual é desfeita com centrifugação (5.000 rpm/20min), para que uma alíquota da fase aquosa seja analisada por cromatografia de íons.

Cassella et al. (2018) empregou a EIQE para transferência de As, Cr, Cu, Mn, Pb e V de porções de 10 mL óleo mineral fortificado padrão (Conostan™) para 2 mL de solução aquosa contendo 1 % (m/v) de Triton X-100 (ou X-114) e 10 % (v/v) de HNO₃, como agente de extração. A emulsão foi desestabilizada mediante aquecimento a 90° C, sendo a fase aquosa analisada por GF-AAS (espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite). Contudo, o arsênio apresentou recuperações inferiores à 60 %, frente ao obtido com o

método de referência (ASTM D6470), inviabilizando a quantificação do As. A revisão de Mdluli et al. (2022) destacou a ampla adoção da EIQE (com Triton X-114 em meio ácido) para o preparo de amostras de óleo vegetal e mineral.

Souza et al. (2006) demonstraram que a extração de Cd, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn, a partir de amostras de petróleo, é possível empregando-se HNO_3 concentrado, à 85° C, por 30 minutos, seguido de 15 minutos em banho de ultrassom. Ghisi et al. (2011) determinaram Fe e Cu em biodiesel após tratamento com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) por 5 minutos a 90° C em placa aquecedora. Yun et al. (2013), após testar diversos extratores e modos de agitação/aquecimento, concluíram que a extração assistida por microondas, empregando solução aquosa de TMAH como extrator, promove maior extração das espécies de metil e dimetil mercúrio em amostras de petróleo. Zhou et al. (1996) demonstraram que o uso de TMAH, auxiliado por um agente complexante (ácido etilenodiaminotetracético, EDTA) é eficiente para extrair Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn de amostras de material vegetal e animal.

O uso do TMAH para solubilização/extração de metais a partir de diversas amostras, como: leite em pó, carne bovina, filé de peixe, cabelo, sangue, unha e óleos vegetais já foi explorada com sucesso (Martins et al. 2002, Silva et al. 2003, Batista et al. 2008, 2009; Navarro et al. 2013; Manjusha et al. 2019). Apesar da eficiência do tratamento de amostras de matriz orgânica com TMAH, até o momento, nenhum método havia proposto seu uso na extração de constituintes inorgânicos (metais e ametais) a partir de amostras de petróleo.

Diferentemente da aplicação convencional (com surfactante em meio ácido), neste estudo objetivou-se testar o uso da EIQE com extrator alcalino (TMAH), auxiliado por um agente complexante (EDTA) em banho de ultrassom termostaticado, para promover a transferência do maior conjunto de metais e ametais para a fase extratora aquosa, à qual é posteriormente analisada por ICP-MS. Desta forma, objetiva-se desenvolver um procedimento de extração eficiente e que permita garantir a máxima de performance desta técnica multi-elementar de alta sensibilidade, alcançada ao analisar soluções aquosas, sem a necessidade de incorporar acessórios ao ICP-MS. Além disso, o procedimento proposto é atrativo dada a sua baixa periculosidade e pelo uso de reagentes diluídos, em acordo com os princípios da química verde (Mason e Cintas 2002).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização e determinação das concentrações totais de elementos-traço nas amostras de petróleo

Duas amostras de petróleo (A e B) da bacia sedimentar continental, do norte do Espírito Santo, Brasil, foram obtidas e analisadas com procedimentos padronizados (ASTM, discriminados em Rocha et al. 2019) para caracterização físico-química e determinação de metais e ametais por ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, X series2), após digestão ácida,

conforme descrito por Ortega et al. (2013), em que 300mg de amostra são decompostos com 7,5 mL de HNO₃ e 0,5 mL de H₂O₂ em forno de micro-ondas, modelo Multiwave PRO, Anton Paar (São Paulo, Brasil).

2.2 Homogeneização das amostras e tomada de alíquotas

Para tomada das alíquotas das amostras de petróleo uma porção de aprox. 500 mL foi aquecida em banho maria à 60° C, com agitação manual. Desta, aprox. 50 mL foram transferidos para um tubo de centrífuga e homogeneizada com Ultra-Turrax (IKA, T25, Campinas, Brasil) por 10 minutos. Cada ensaio foi realizado com porções de aprox. 2 mL vertidos em tubos de centrífuga de 15 mL, tipo falcon (Kasvi). Os tubos foram pesados antes e depois da adição das alíquotas em balança analítica (Shimadzu, AUX220). A massa das porções variou de 1,80 a 2,20 g, sendo o manuseio realizado em capela, com máscara e luvas.

2.3 Procedimento de extração

Uma série de ensaios foram realizados para estudar os efeitos das variáveis: temperatura (40, 55 e 70° C), quantidades (100, 200 e 300 µL) de TMAH 25 % e de solução de EDTA 34 mM sobre a eficiência de extração de diversos elementos-traço. Os ensaios (1 a 11) foram realizados em banho de ultrassom (por 30 minutos), seguindo um planejamento experimental 2³⁻¹, com triplicata no ponto central (ensaios 9,10 e 11), apresentado na Tabela 1, e esquematizado na Figura 1. O TMAH e EDTA foram adquiridos da Sigma-Aldrich (TraceSELECT).

ensaio	Temp. (° C)	TMAH (µL)	EDTA (µL)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9, 10, 11*	0	0	0

* PC = ponto central preparado em triplicata.

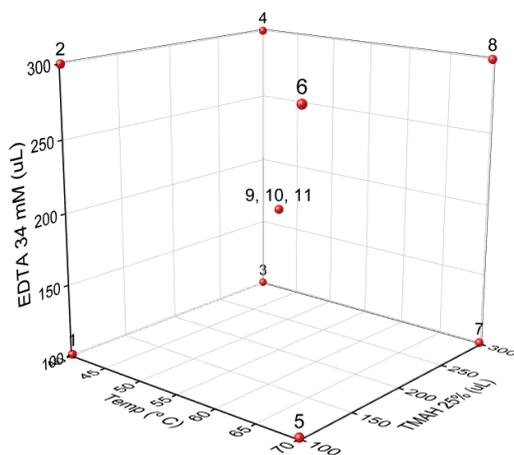


Figura 1. Representação das variáveis e níveis em cada ensaio.

Tabela 1. Planejamento experimental, variáveis codificadas

A construção do planejamento e avaliação dos dados foi realizada com o software livre CHEMOFACE (Nunes et al. 2012), para verificar como as variáveis estudadas afetam a eficiência da extração. Além disso, o software também foi utilizado para definir a melhor combinação das variáveis (temperatura e quantidades de TMAH e EDTA) que permite a completa extração de uma suíte de analitos. Para tal, a função “*global desirability*” foi aplicada a cada uma das variáveis resposta (concentração dos elementos-traço com alta eficiência de extração), transformando os seus valores através de uma média geométrica, para gerar uma representação conjunta das respostas e assim, permitir a identificação da melhor condição para extração simultânea de um conjunto de analitos.

Em cada ensaio alíquotas de $2,0 \pm 0,2$ g da amostra de petróleo foram vertidas em diferentes tubos de centrifuga de 15 mL (tipo Falcon), depois a fase extratora composta pelas porções (100, 200 ou 300 μ L) de EDTA 34mM e (100, 200 ou 300 μ L) de TMAH 25 % foi adicionada e avolumada com água deionizada para alcançar $10,0 \pm 0,2$ g de fase aquosa. Todas diluições foram realizadas gravimetricamente, com registro em balança analítica com quatro casas decimais. Na sequência, procedeu-se com o tratamento no banho de ultrassom termostatizado (40, 55 ou 70° C) por 30 minutos, com rápida agitação manual a cada 10 minutos.

Ao final da extração fez-se a adição de 300 μ L de solução de HNO_3 à 50 % (v/v), e novo aquecimento dos extratos a 60° C por 30 minutos, antes da centrifugação (10 min à 5.000rpm). A adição de ácido, aquecimento (sem irradiação de ultrassom) e centrifugação se mostraram importantes para promover a quebra da emissão óleo/água e assim obter uma fase aquosa límpida, com pouco óleo disperso, e com $\text{pH} < 1$ para estabilização dos analitos em solução. Foi tentado fazer a quebra da emulsão formada durante a extração (sem novo aquecimento do extrato). Isto é com apenas adição de ácido e centrifugação, porém a separação só foi completa com a inclusão da etapa de aquecimento antes da centrifugação, a qual se mostrou indispensável para aplicação da EIQE.

A fase aquosa foi transferida para outro tubo de 15 mL, e encaminhada para determinação das concentrações de metais e ametais por ICP-MS, no Instituto de Geociências (IG) da UNICAMP, conforme Cotta e Enzweiler (2009). Para o controle de qualidade dos resultados porções fortificadas dos extratos aos níveis de 1 e 10 $\mu\text{g/L}$ foram analisadas, as quais produziram resultados com erros menores à 15 % e precisão (coeficiente de variação) menor que 10 %.

Dois brancos do procedimento, representando os níveis superior e inferior, foram preparados e analisados para subtração de impurezas dos reagentes e de pequenas contaminações, as quais foram inferiores à 10 % das concentrações medidas nas amostras. Replicatas dos níveis superior e inferior, contendo amostra, foram preparadas para medição do pH dos extratos, cujos valores variaram 10,8 a 12,0 de acordo com a quantidade de TMAH adicionada. Nessa faixa ($\text{pH} > 10$) todo o EDTA assume a forma aniônica (Y^{4-}) ligante, a qual é responsável para complexação dos metais (Harris, 2001).

Todos os materiais (tubos, frascos e Beckers) foram previamente descontaminados por imersão a 24 h em solução 5% HNO₃ (Merck, P.A.), previamente purificado em subdestilador de quartzo (FGG Comercial, São Paulo, Brasil), seguido de enxague com água de osmose reversa (Q-342-210, Quimis, São Paulo, Brasil).

O TMAH 25 % foi usado como recebido. A solução 34 mM (10.000 mg/L) de EDTA (Sigma-Aldrich, forma ácida, 99,995 %) foi preparada dissolvendo-se exatamente 0,500 g em 50,0 mL de água deionizada com 1,5 mL do TMAH para auxiliar na solubilização do EDTA.

Para calcular a concentração de cada elemento extraído da amostra de petróleo a concentração medida nos extratos aquosos (Ca) foi corrigida subtraindo-se a contribuição do branco (Cb), e ao considerar as massas da fase extratora aquosa (Ma) e massa da amostra (Mp) utilizada em cada ensaio, bem como, a densidade do petróleo (d), expressa em g/cm³, equação 1.

$$\text{Conc. na amostra (mg/kg)} = (Ca - Cb) * Ma / (Mp * d) \text{ Eq. (1)}$$

Os valores de concentração, de cada elemento extraído das amostras, foram contrastados frente os dados de concentração total (obtida com digestão em micro-ondas) para avaliar os efeitos das variáveis sobre os teores extraídos e a eficiência do procedimento.

3 I RESULTADOS

A caracterização físico-química das amostras e os teores totais dos constituintes traço são apresentadas nas tabelas 2 e 3, respectivamente. As amostras são classificadas como óleos pesados, com grau API < 22, com valores próximos do limite para classificação como extrapesado (° API < 10). Isso indica que as amostras são ricas frações pesadas (como resinas e asfaltenos), as quais concentram elementos como V e Ni, estando estes fortemente ligados em metaloporfirinas (Shang et al. 2016).

	BSW (%)	Sal (mg/L)	Acidez (mg/L)	PF* (°C)	Densidade (g/cm ³)	Grau API	Viscosidade (mm ² /s)	S (%)
A	1,6	60,7	2,19	12	0,9772	12,74	1484	0,396
B	0**	3.985	1,29	-12	0,9500	14,85	3749	0,488

* PF= ponto de fluidez. ** Não houve separação de fases.

Tabela 2. Características físico-químicas das amostras teste (A e B)

A razão água-óleo é chamada de BSW (basic sediment and water - BSW). Segundo Silva (2004), há uma grande dificuldade para promover a separação da água emulsionada no óleo dada a repulsão elétrica interfacial entre as gotículas da fase aquosa, impedindo sua coalescência. A aglutinação das gotículas apenas ocorre quando estas colidirem

em si com energia suficiente para superar a força repulsiva. Asfaltenos, resinas, fenóis, compostos oxigenados e de enxofre atuam como emulsificantes naturais, estabilizando a emulsão, pois formam uma película que dificulta o contato entre as gotículas de água. O que impede a coalescência da fase aquosa dispersa (Silva 2004).

As amostras A e B são distintas no que se refere aos valores de BSW. A amostra A apresenta menor teor de sais dissolvidos, como indicado pelo parâmetro sal, o qual foi determinado com método potenciométrico (ASTM D6470-99), além de menor viscosidade e grau API. Em contraste seu maior ponto de fluidez provavelmente resulta de maiores teores de parafinas e/ou aromáticos policíclicos, como correlacionado por Coutinho et al. (2022).

A amostra A apresenta 1,6 % de água emulsionada que pôde ser separada mediante o tratamento com agente desemulsificante do método ASTM D4007-08. O mesmo tratamento quando aplicado para a amostra B não produziu separação de fases e, por isso, o resultado é apresentado como zero. Isto indica que a amostra B contém maior teor de emulsificantes naturais. Esta suposição é corroborada pelos maiores valores de viscosidade cinemática, sal e enxofre total (S). Assim a amostra B se apresenta como a mais difícil para tratamento com a técnica de EIQE, empregada nesse estudo. Por isso, a discussão de seus resultados será destacada. Greaney and Polini (1998) reportaram a grande estabilidade das emulsões formadas ao tratar petróleo com soluções alcalinas de NaOH e KOH, as quais se mantiveram estáveis mesmo quando aquecidas à 100° C.

Na sequência de imagens da Figura 2 está ilustrada a dificuldade de quebra da emulsão água-óleo, a qual foi superada para aplicação da técnica de EIQE mediante a inclusão de uma etapa de aquecimento (sem irradiação de micro-ondas) após acidificação do extrato (adição de 300 μ L de HNO₃ à 50 %), seguida de centrifugação (5.000 rpm por 10 min). A imagem 2C ilustra que sem a etapa de aquecimento (60° C por 30 min), a combinação de apenas acidificação e centrifugação não promove a quebra da emulsão. Em 2D é mostrada que mesmo com a irradiação de ultrassom por 30min, à temperatura ambiente, também não se consegue uma efetiva separação de fases, pois a fase aquosa ainda permanece visivelmente turva. A inclusão de uma etapa de aquecimento, entre as etapas de acidificação e centrifugação, permitiu obter extratos mais límpidos, imagem 2E, quando comparados com os tratamentos ilustrados em 2C e 2D.

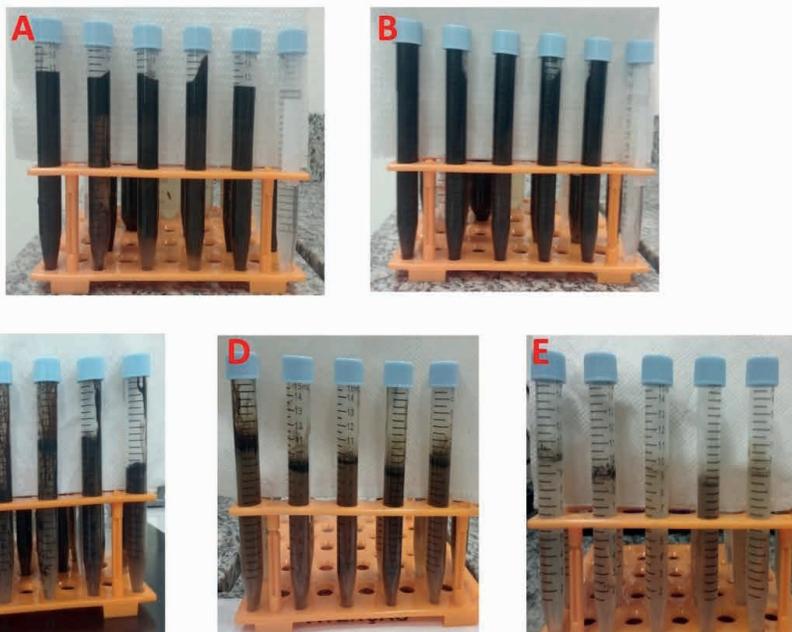


Figura 2. Aspecto dos extratos da amostra B ao longo do processo de extração. (A) extratos compostos por aprox. 2,0 g de petróleo e 10 mL de fase extratora aquosa, contendo EDTA e TMAH. (B) após irradiação e aquecimento (70° C) no banho de ultrassom por 30 min. (C) após acidificação e centrifugação. (D) após irradiação em ultrassom em temperatura ambiente. (E) extratos após acidificação, aquecimento e centrifugação.

Estes extratos límpidos puderam ser submetidos à análise por ICP-MS sem significativo “drift” instrumental ao longo das sessões de análise (sinalizado pela estabilidade do sinal dos padrões internos escândio e índio ($^{45}\text{Sc}^+$ e $^{115}\text{In}^+$); *drift* < 15 %) e repetibilidade gerada pela solução padrão de verificação utilizada nos métodos Cotta e Enzweiler (2009), e Magaldi et al. (2019).

Os teores totais dos elementos-traço nas amostras são apresentados na Tabela 3. Outros analitos (Ag, Al, B, Be, Bi, Cd, Ce, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Li, Lu, Nb, Nd, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Ta, Tb, Tl, Tm, U W, Y, Yb) foram analisados, mas não são apresentados na Tabela 2, pois estão abaixo do limite de detecção do método $\approx 0,1$ mg/kg.

	A	B
As	1,8	0,8
Ba	2,7	5,3
Ca	2.712	1.214
Co	2,5	1,0
Cr	1,5	0,4
Cu	0,5	0,2
Fe	73	152
K	98	48
Mg	66	64
Mn	1,0	0,9
Mo	0,7	0,08
Na	500	709
Ni	39	17
Pb	1,6	0,8
Pr	0,08	0,04
Sr	0,9	6,0
Ti	16	6,0
V	4,9	2,6
Zn	6,1	4,0
Zr	2,2	0,8

Tabela 3. Concentração total (mg/kg), medida por ICP-MS após digestão total

A eficiência do procedimento de extração é representada na Figura 3 pela comparação dos maiores valores de concentração registrado nos extratos aquosos, quando comparados com os teores totais obtidos após decomposição total das amostras.

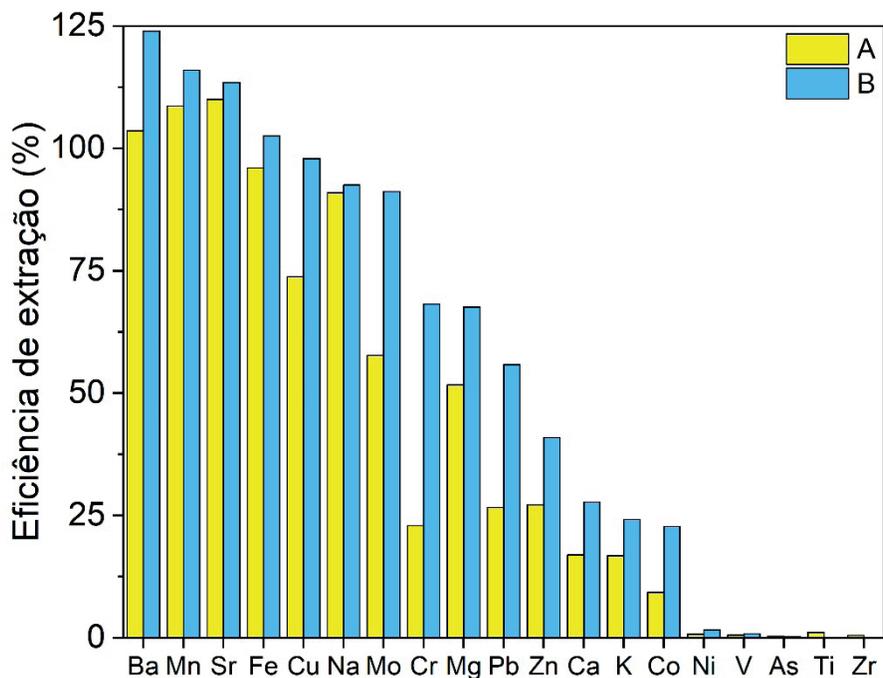


Figura 3. Máxima eficiência de extração (Tabela 1) frente os teores totais.

A eficácia das extrações foi avaliada contrastando os dados obtidos com as extrações frente os valores gerados após a digestão total. Uma faixa de $\pm 25\%$ de incerteza foi considerada, dada as dificuldades de determinação de elementos em baixas concentrações e possíveis heterogeneidades entre alíquotas de 2 g das amostras. Desta forma, admitiu-se que elementos com extração superior à 75 % sejam considerados como eficientemente extraídos. Os sete analitos (Ba, Mn, Sr, Fe, Cu, Na e Mo) puderam ser quantitativamente determinados com o procedimento proposto. Para os demais (Cr, Mg, Pb, Zn, Ca, K e Co) apenas uma extração parcial, variando de 74 a 9 %, foi alcançada. Outros constituintes como Ni e V, além de As, Ti e Zr, estão fortemente retidos à matriz do petróleo e, por isso, as eficiências foram inferiores à 3 %. V e Ni são, sabidamente, retidos em porfirinas e outras fases associadas à fração pesada dos óleos (Ali e Abbas 2006; Nuranbaeva et al. 2013, Shang et al. 2016), o que torna difícil sua extração.

Abbas et al. (2010) também alcançou apenas extrações parciais (entre 50 e 66 %) para Na, Ca, Fe, Zn e Cr ao tratar amostra de óleo pesado em condições brandas, isto é, ao usar ácidos diluídos como extrator. Os mesmos autores, destacaram também que V e Ni demandam o uso de condições drásticas para sua extração (i.e. alta conc. de ácido sulfúrico a 250° C). Chevron (1986) reportou eficiências de 99 % para o Ca, 35 % para o Fe e inferiores a 4 % para V e Ni em óleos pesados tratados com soluções de ácido pentacético e EDTA (pH entre 2 e 4,5).

Nossos resultados para Ca, Cr, Fe e Zn se assemelham aos reportados Abbas et al. (2010), e por Chevron (1986), o que indica que parte destes elementos é passível de extração total, ao passo que outros estão fortemente retidos à matriz das amostras. E por isso, o procedimento proposto serve como uma forma de especiação dos constituintes facilmente extraíveis daqueles fortemente retidos. Constatou-se que, praticamente, todo o conteúdo de V e Ni está fortemente retido nas amostras analisadas. Desta forma, sua extração completa requerer o emprego de procedimentos mais energéticos capazes de destruir a matriz das amostras.

Nas figuras 4 a 11 são apresentados os diagramas de Pareto, destacando as variáveis e interações com efeito significativo, ao nível de 5 % de probabilidade ($p=0,05$), e as representações bidimensionais (geradas ao se fixar a terceira variável no valor do ponto central, correspondente à 200 μL , isto é, com EDTA e TMAH em 200 μL nas imagens do centro e da direita, respectivamente) da concentração dos elementos extraídos da amostra B.

Nas figuras 4 a 9 são apresentados os efeitos para os analitos com recuperação total e nas figuras 10 e 11 são para o Pb e Ca, respectivamente, para os quais o procedimento estudado permitiu apenas uma extração parcial. A avaliação para o Mo não é apresentada, dado que sua concentração na amostra B é muito baixa (0,08 mg/kg). Como um planejamento fracionário, 2^{3-1} , foi utilizado nos ensaios as interações não foram consideradas, assim os diagramas foram construídos com o modelo linear ajustado pelo Chemface para resposta de cada analito.

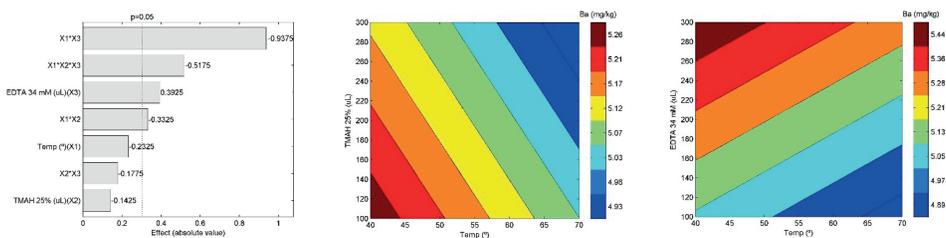


Figura 4. Diagrama de Pareto e representação da resposta para o Ba.

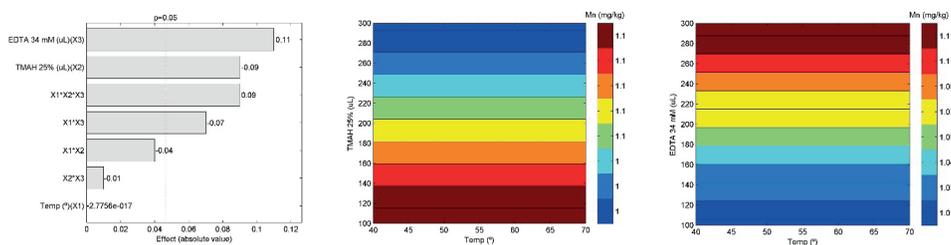


Figura 5. Diagrama de Pareto e representação da resposta para o Mn.

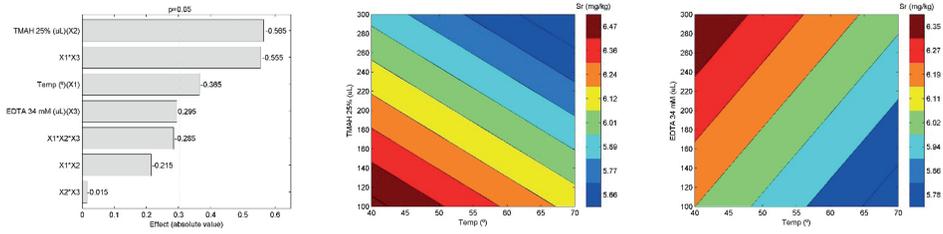


Figura 6. Diagrama de Pareto e representação da resposta para o Sr.

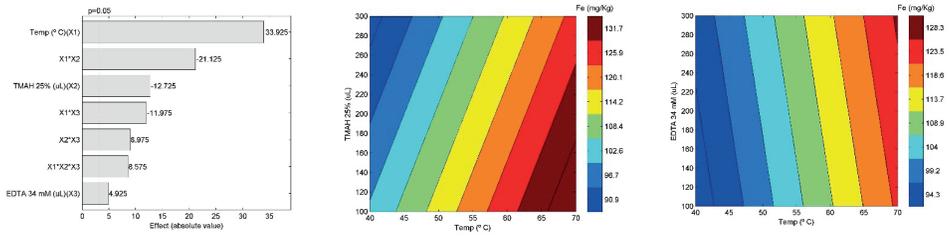


Figura 7. Diagrama de Pareto e representação da resposta para o Fe.

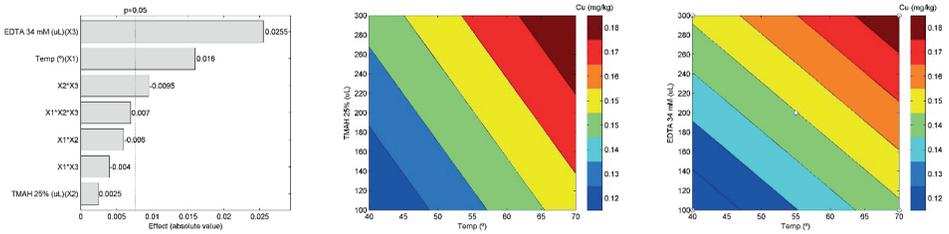


Figura 8. Diagrama de Pareto e representação da resposta para o Cu.

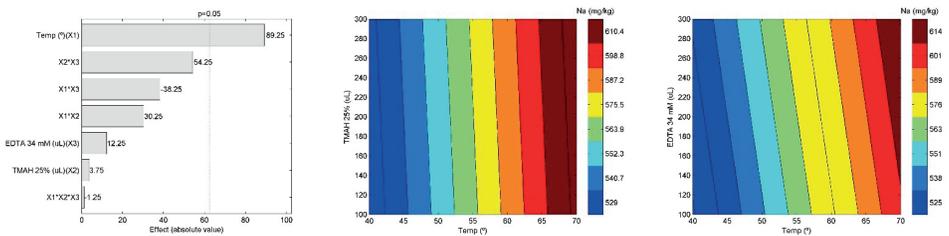


Figura 9. Diagrama de Pareto e representação da resposta para o Na.

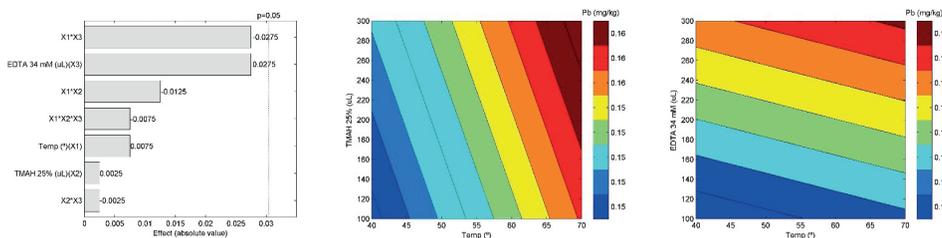


Figura 10. Diagrama de Pareto e representação da resposta para o Pb.

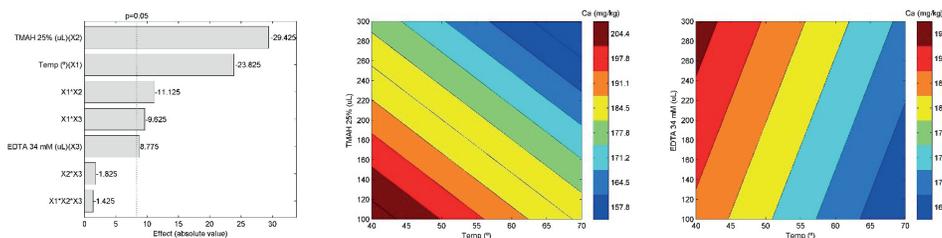


Figura 11. Diagrama de Pareto e representação da resposta para o Ca.

Ao examinar os diagramas de Pareto (Figuras 4 a 11) percebe-se que não existe uma condição única que permita maximizar a extração de todos os analitos considerados. Por exemplo, para o Sr e Ca a temperatura produziu efeito negativo e significativo sobre a eficiência da extração, sendo que ambos são melhor extraídos quando o procedimento é realizado à 40° C (nível inferior). Já, Fe, Cu e Na apresentaram respostas significativamente superiores com emprego de maior temperatura, 70° C, (nível superior).

Os efeitos significativos para as quantidades de TMAH e de EDTA foram consistentes para diversos elementos. No geral, o uso de menores quantidades de TMAH e maiores de EDTA levaram sistematicamente às maiores eficiências de extração, Tabela 4. O que favorece o estabelecimento de um procedimento único de extração para uma suíte de analitos.

Elemento	Temperatura	TMAH 25 %	EDTA 34 mM
	Ba		↑
Mn		↓	↑
Sr	↓	↓	
Fe	↑	↓	↑
Cu	↑		↑
Na	↑		
Pb			
Ca	↓	↓	↑

Tabela 4. Indicação dos efeitos significativos ($\alpha = 5\%$) para os níveis superior (↑) e inferior (↓) das variáveis

Para o Ba apenas a variável EDTA produziu efeito significativo sobre a eficiência da extração. O que implica que a completa extração desse elemento independe do nível das variáveis temperatura e quantidade de TMAH. A extração do Pb se mostrou insensível à alteração das variáveis nos níveis estudados. Isto é, a mudança das condições de extração, entre os níveis inferior e superior, não causou uma melhora significativamente na quantidade de Pb extraído, a qual se manteve entre 25 a 56 % nas amostras A e B (Figura 3).

Objetivando estabelecer uma condição que maximize a extração conjunta de uma suíte de elementos a função “*global desirability*” (GD) foi aplicada combinando-se os dados dos elementos passíveis de extração completa (Ba, Mn, Sr, Fe, Cu e Na), com pesos iguais. A otimização conjunta revelou, Figura 12, que a condição ótima de extração independe da temperatura, dentro da faixa estudada, e que o uso de menores quantidades de TMAH (100 μ L) e maiores de EDTA (300 μ L) propiciam as maiores eficiências de extração para esta suíte de analitos.

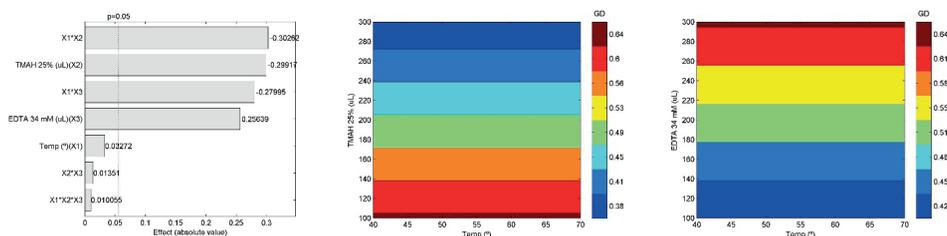


Figura 12. Diagrama de Pareto e representação da resposta “*desirability*” combinada para Ba, Mn, Sr, Fe, Cu e Na.

Manjusha et al. (2019) também reportou maiores extrações de metais de óleos vegetais comestíveis ao empregar menores proporções TMAH:EDTA.

4 | CONCLUSÕES

Os testes demonstraram que o procedimento baseado na EIQE, com extrator alcalino (TMAH) auxiliado por um agente complexante (EDTA) com aquecimento e irradiação de ultrassom, é aplicável no preparo de amostras para a determinação de elementos-traço em amostras de petróleo por ICP-MS, explorando a máxima sensibilidade instrumental desta técnica oferecida com análise de soluções e padrões aquosos. Com o procedimento estabelecido mesmo a amostra B, de mais difícil desmembramento, pôde ser analisada.

A dificuldade da quebra de emulsão água/óleo foi superada ao se estabelecer um procedimento com acidificação, aquecimento e centrifugação que permite a obtenção de extratos aquosos límpidos, e que puderam ser analisados no ICP-MS sem causar problemas de “*drift*” instrumental, perda de sensibilidade por obstrução dos cones, nem problemas de ionização no plasma, como verificado pela estabilidade da resposta dos elementos usados como padrão interno, boas taxas de recuperação nas porções fortificadas e adequada

precisão instrumental reportadas.

Uma suíte de sete elementos (Ba, Mn, Sr, Fe, Cu, Na e Mo) pôde ser quantitativamente extraída. Estes elementos estão provavelmente associados a fase aquosa coloidal lábil ou a sais dispersos no petróleo. Este estudo revelou uma associação rica e complexa dos constituintes associados à diferentes fases das amostras. Distintivamente demonstrou-se que existe uma suíte de elementos que é passível extração total (Ba, Mn, Sr, Fe, Cu e Na), outros que por terem uma distribuição mais complexa entre fases lábeis e fortemente ligadas (Cr, Mg, Pb, Zn, Ca, K e Co) exibem apenas uma extração parcial, e um terceiro grupo (V, Ni, As, Ti e Zr) que estão inteiramente retidos em frações de alta estabilidade química, e portanto, não são passíveis de extração com um procedimento brando, como o estudado.

O procedimento proposto se mostra útil, uma vez que os elementos-traço de grande interesse para caracterização do petróleo podem ser analisados com facilidade e rapidez, e de acordo com os princípios da química verde. Estes resultados servirão para direcionar novos estudos para continuar a otimização do procedimento de extração.

AGRADECIMENTOS

A FAPES pelo financiamento, Edital 006/2014, Universal, Projeto Individual de Pesquisa, processo 67653146/2014.

Ao Laboratório de Geologia Isotópica (IG-UNICAMP) pelas análises no ICP-MS.

REFERÊNCIAS

ABBAS, S.; MAQSOOD, Z. T.; ALI, M. F. The demetallization of residual fuel oil and petroleum residue, **Petroleum Science and Technology**, v. 28, n. 17, p. 1770- 1777, 2010.

ALI, M. F.; ABBAS, S. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. **Fuel processing technology**, v. 87, p. 573-584, 2006.

ANP (2022) **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, 12/2022, nº 148. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/dezembro-2022.pdf>. Acesso 19 set 2022.

ASTM D6470-99. **Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method)**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, 6p.

BAHADORI, A.; ZAHEDI, G.; ZENDEHBOUDI, S.; JAMILI, A. RETRACTED: Estimation of crude oil salt content using a simple predictive tool approach. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.96–97, p. 68-72, 2012.

BATISTA, B. L.; RODRIGUES, J. L.; NUNES, J. A.; et al. Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature: Comparison with ETAA. **Talanta**, v. 76, n. 3, p. 575-579, 2008.

BATISTA, B. L.; GROTO, D.; RODRIGUES, J. L.; et al. Determination of trace elements in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature. **Analytica Chimica Acta**, v. 646, n.1-2, p. 23-29, 2009.

CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; ROBAINA, N. F.; LIMA, C. F. Extraction induced by emulsion breaking: A model study on metal extraction from mineral oil. **Fuel**, v. 215, p. 592-600, 2018.

CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, F. P. Analytical applications of ultrasound. **Techniques and instrumentation in analytical chemistry**, v. 26, p. 413, 2007.

Chevron Research Company. **Demetalation of heavy hydrocarbon oils**. Depositante: Chevron Research Company, USA, No. 901344, 1986.

COTTA, A. J. B.; ENZWEILER, J. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 1406-1413, 2009.

COTTA, A. J. B.; ENZWEILER, J. Classical and New Procedures of Whole Rock Dissolution for Trace Element Determination by ICP-MS. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 36, p. 27-50, 2012.

COUTINHO, D. M.; FRANÇA, D.; VANINI, G.; et al. Understanding the molecular composition of petroleum and its distillation cuts. **Fuel**, v. 311, p. 122594, 2022.

CRAVOTTO, G.; CINTAS, P. Harnessing mechanochemical effects with ultrasound-induced reactions. **Chemical Science**, v. 3, p. 295-307, 2012.

EIDEM, P. K. **Reducing the metals content of petroleum feedstocks**. Depositante: Chevron Research Company, USA, No. 4752382, 1988.

FALLA, F. S.; LARINI, C.; LE ROUX, G. A. C.; QUINA, F. H.; MORO, L. F. L.; NASCIMENTO, C. A. Characterization of crude petroleum by NIR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 51, n.1, p. 127-137, 2006.

FRANÇA, D.; DAYANE, M.; COUTINHO, BARRA, T. A.; XAVIER, R. S.; AZEVEDO, D. A. Molecular-level characterization of Brazilian pre-salt crude oils by advanced analytical techniques. **Fuel**, v.293, p.120474, 2021.

GARWOOD, E. P. **Onsite purification of problem petrolic liquid fuels**. Depositante: Garwood, E. P., USA, No. 3664802, 1972.

GHISI, M.; CHAVES, E. S.; QUADROS, D. P. C.; et al. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. **Microchemical Journal**, v. 98, n. 1, p. 62-65, 2011.

GREANEY, M. A.; POLINI, P. J. **Method for demetallating petroleum streams (LAW772)**. Depositante: Exxon Research and Engineering Company, USA, No. 6007705, 1998.

HARRIS, D. **Analise Química Quantitativa**. 5 ed. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2001.

KAHEN, K.; STRUBINGER, A.; CHIRINOS, J R.; MONTASER, A. Direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of petroleum samples. **Spectrochimica Acta Part B**, n. 58, p. 397-413, 2003.

KALICHEVSKY, V, A.; STAGNER, B. A. **Chemical refining of petroleum: The action of various refining agents and chemicals on petroleum and its products**. Heinhold Publishing Corporation, New York, 2° ed., 550 p.,1942.

KOSHELEVL, V. N.; KLIMOVAV Z.; STARIKOV, V. NIZOVA, S. A. New demulsifiers for petroleum preparation processes. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 36, n.2, p. 97-100, 2000.

KUKES, S.; BATTISTE, D. **Demetallization of heavy oils with phosphorus acid**. Depositante: Phillips Petroleum Company, USA, No. 4522702, 1985.

LIENEMANN, C. P.; DREYFUS, S.; PÉCHEYRAN, C.; DONARD, O. F. X. Trace Metal Analysis in Petroleum Products: Sample Introduction Evaluation in ICP-OES and Comparison with ICP-MS Approach. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 69-77, 2007.

MAGALDI, T.T., NAVARRO, M.S. AND ENZWEILER, J. Assessment of dissolution of silicate rock reference materials with ammonium bifluoride and nitric acid in a microwave oven. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 43, p. 189-208, 2019.

MANJUSHA, R.; SHEKHAR, R.; KUMAR, S. J. Ultrasound-assisted extraction of Pb, Cd, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn from edible oils with tetramethylammonium hydroxide and EDTA followed by determination using graphite furnace atomic absorption spectrometer. **Food Chemistry**, v. 294, p. 384-389, 2019.

MARTINS, P.; POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; KEMIECIKI, G. A. Determination of trace elements in biological materials using tetramethylammonium hydroxide for sample preparation. **Analytica Chimica Acta**, v. 470, n. 2, p. 195-204, 2002,

Mason, T.J.; Cintas, P. Sonochemistry. In: CLARK, J.; MACQUARRIE, D. **Handbook of Green Chemistry and Technology**, Blackwell, p. 372-396, 2002.

MDLULI, N. S.; NOMNGONGO, P. N.; MKETO, N. A critical review on application of extraction methods prior to spectrometric determination of trace-metals in oily matrices. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 1-18, 2022.

MELLO, P.A.; PEREIRA, J. S. F.; MESKO, M. F; et al. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p. 15-36, 2012.

MICHLMAYR, M. **Upgrading metal-contaminated petroleum oils containing vanadium and/or nickel**. Depositante: Chevron Research Company, USA, No. 40394321977.

MOHAMMAD, A. K.; HAMEED, A. T.; ALHAMDANY, M. A.; AZZAM, K. M. A.; TALK, G. A. A. Characterization and screening of metals, metalloids, and biomarkers in crude oil by ICP-MS/OES, and GC-MS techniques after digestion by microwave-induced combustion. **Biomedical Chromatography**, v.33, n. 4, p. e4481, 2019.

NAVARRO, M. S.; STOLFI, C. M.; COA, F.; ENZWEILER, J. **Determinação da composição inorgânica elementar da espécie *Tillandsia usneoides* por ICP-MS: comparação entre métodos de dissolução ácida e alcalina.** XIV Congresso Brasileiro de Geoquímica, Diamantina, 2013.

NELSON, J.; MCCURDY, E. **Multi-Element Analysis of Petroleum Crude Oils using an Agilent 7900 ICP-MS.** Application Note No. 5991-7826EN, 2017

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 11, 2003-2010, 2012.

NURANBAEVA, B. M. Method for extraction of vanadium from oil during preparation. **International journal of chemical sciences**, v. 11, p. 73-84, 2013.

ORTEGA, G. S.; PÉCHEYRAN, C.; HUDIN, G.; MAROSITS, E.; DONARD, O. F. C. Different approaches of crude oil mineralisation for trace metal analysis by ICPMS. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 250-254, 2013.

PEREIRA, J. S. F. **Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras de petróleo e posterior determinação de elementos terras raras por ICP-MS.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química UFSM, 2011.

PEREIRA, J.; VELASQUEZ, I. BLANCO, R.; SANCHEZ, M.; PERNALETE, C.; CANELÓN, C. **Crude Oil Desalting Process: Advances in Petrochemicals.** Ed. Patel, V., United Kingdom, Cap. 4, 19 p., 2015.

PERERA, J. M.; STEVENS, G. The Role of Additives in Metal Extraction in Oil/Water Systems. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 29, n. 3, p. 363-383, 2011.

PESSOA, H. M.; HAUSER-DAVIS, R. A.; de CAMPOS, R. C., de CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M.; BRANDÃO, G. P. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical and Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 1568-1573, 2012.

PONTES, F. V. M.; CARNEIRO, M. C.; VAITSMAN, D. S.; MONTEIRO, M. I. C.; NETO, A. A.; TRISTÃO, M. L. B.; GUERRANTE, M. F. Comparative study of sample decomposition methods for the determination of total Hg in crude oil and related products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 122-126, 2013.

ROBAINA, N. F.; FEITEIRA, F. N.; CASSELLA, A. R.; CASSELLA, R. J. Determination of chloride in Brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking. **Journal of Chromatography A**, v. 1458, p. 112-117, 2016.

ROCHA, J. W. S.; VICENTE, M. A.; MELO, B. N.; et al. Investigation of electrical properties with medium and heavy Brazilian crude oils by electrochemical impedance spectroscopy. **Fuel**, v. 241, p. 42-52, 2019.

SHANG, H.; LIU, Y.; SHI, J. C.; SHI, Q.; ZHANG, W. H. Microwave-assisted nickel, and vanadium removal from crude oil. **Fuel Processing Technology**, v. 142, p. 250-257, 2016.

SILVA, E. B. **Desemulsificação de emulsões de petróleo pesado utilizando líquido iônico e irradiação micro-ondas**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, Sergipe, 2004.

SILVA, J. B. B.; BORGES, D. L. G.; VEIGA, M. A. M. S.; et al. Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by electrothermal atomic absorption spectrometry, using ruthenium as permanent modifier. **Talanta**, v. 60, n. 5, p. 977-982, 2003.

SMITH, H. V.; ARNOLD, K. E. **Crude Oil emulsions**. Petroleum Engineering Handbook. Ed. Bradley, H. B., 3º ed., , Cap.19, Richardson, 1992.

SOIN, A.; MARYUTINA, T. A.; ARBUZOVA, T. V.; SPIVAKOV B. Y. Sample preparation in the determination of metals in oil and petroleum products by ICP MS. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 65, n. 6, p. 571-576, 2010.

SOUZA, J. P.; CERVEIRA, C.; MICELI, T. M.; Moraes, D. P.; Mesko, M. F.; Pereira, J. S. F. Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg and Pb determination by AAS-based techniques. **Food Chemistry**, v. 321, p. 126715, 2020b.

SOUZA, J. S. B.; FERREIRA JÚNIOR, J. M.; SIMONELLI, G.; SOUZA, J. R.; GÓIS, L. M. N. SANTOS, L.C.L. Removal of oil contents and salinity from produced water using microemulsion. **Journal of Water Process Engineering**, v.38, p. 101548, 2020a.

SOUZA, M. O.; RAINHA, K. P.; CASTRO, E. V. R.; et al. Análise exploratória das concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP-OES, após otimização empregando planejamento de experimentos. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 980–986, 2015.

SOUZA, M. O.; RIBEIRO, M. A.; CARNEIRO, M. T. W. D.; ATHAYDE, G. P. B.; CASTRO, E. V. R.; SILVA, F. L. F.; MATOS, W. O.; QUEIROZ, R.F. Evaluation and determination of chloride in crude oil based on the counterions Na, Ca, Mg, Sr and Fe, quantified via ICP-OES in the crude oil aqueous extract. **Fuel**, v. 154, p. 181-187, 2015.

SOUZA, R. M.; MELIANDE, A. L.S.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. **Microchemical Journal**, v.82, n. 2, p. 137-141, 2006.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis**, John Wiley and Sons Inc, New Jersey, 368 p., 2001.

WALKNER, C.; GRATZER, R.; MEISEL, T.; BOKHARI, S. N. H. Multi-element analysis of crude oils using ICP-QQQ-MS. **Organic Geochemistry**, v. 103, p. 22-30, 2017.

YEN, T. F. **Role of Trace Metals in Petroleum**. Ann Arbor Science Publishers, Wisconsin, 221 p., 1975.

YUN, Z.; HE, B.; WANG, Z.; WANG, T.; JIANG, G. Evaluation of different extraction procedures for determination of organic Mercury species in petroleum by high performance liquid chromatography coupled with cold vapor atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 106, p. 60-65, 2013.

ZHOU, C. Y.; WONG, M. K.; KOH, L.L.; WEE, Y. C. Microwave digestion of biological samples with tetramethylammonium hydroxide and ethylenediaminetetraacetic acid for element determination, **Talanta**, v. 43, n. 7, p. 1061-1068, 1996.