

Artigo

Otimização dos Parâmetros Operacionais do ICP OES para Determinação de Metais em Petróleo Pesado após Digestão por Micro-ondas

Souza, M. O.; da Silva, F. L. F.;* Matos, W. O.; Ferreira, R. Q.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (4), 1658-1671. Data de publicação na Web: 19 de julho de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Optimization of the ICP OES Operational Parameters for Determination of Metals in Heavy Crude Oil after Microwave Digestion

Abstract: The objective of this study was to evaluate the best operational conditions of ICP OES for Na, Ca, Mg, Sr and Fe determination in heavy oil samples (API low gravity) after acid digestion assisted by microwave. Thus, complete factorial design 2^4 and central composite design (CCD) were used to optimize the best conditions for the radiofrequency power, nebulization gas flow, auxiliary gas flow and sample aspiration rate. The model developed to multivariate optimization of Na presented a regression of 97.14% and the distribution of the residue, verified by the lack of fit and the pure error, proved the absence of lack of fit for the model (calculated $F = 0.76 < F_{3,2} = 19.16$ tabulated). For Ca, Mg, Sr and Fe, a univariate procedure was used to optimize the sample aspiration rate variable. Thus, this study suggests that the optimal condition for the determination of Na in the digested oil sample by ICP OES is: $P = 1200$ W; $N = 0.69$ L min^{-1} ; $A = 0.6$ L min^{-1} and $T = 1.32$ mL min^{-1} , using the radial torch configuration; and for Ca, Mg, Sr and Fe: $P = 1200$ W, $N = 0.60$ L min^{-1} , $A = 0.60$ L min^{-1} and $T = 1.30$ ml min^{-1} , using the axial configuration.

Keywords: Crude oil; ICP OES; Experiment planning.

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar as melhores condições operacionais do ICP OES para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em amostras de petróleo pesado (baixo grau API) após digestão ácida assistida por micro-ondas. Assim, o planejamento fatorial completo 2^4 e o desenho composto central (CCD) foram empregados para otimizar as melhores condições para a potência de radiofrequência, vazão do gás de nebulização, vazão do gás auxiliar e a taxa de aspiração da amostra. O modelo desenvolvido para a otimização multivariada do Na apresentou uma regressão de 97,14% e a distribuição do resíduo, verificada pela falta de ajuste e o erro puro, comprovou a ausência da falta de ajuste para o modelo (F calculado = 0,76 < $F_{3,2} = 19,16$ tabelado). Já para o Ca, Mg, Sr e Fe foi usado um procedimento univariado para a otimização da variável taxa de aspiração da amostra. Desta forma, o estudo realizado sugere que a condição ótima para a determinação de Na no digerido do petróleo por ICP OES seja: $P = 1200$ W; $N = 0,69$ L min^{-1} ; $A = 0,6$ L min^{-1} e $T = 1,32$ mL min^{-1} , usando a configuração radial da tocha; e para Ca, Mg, Sr e Fe: $P = 1200$ W, $N = 0,60$ L min^{-1} , $A = 0,60$ L min^{-1} e $T = 1,30$ mL min^{-1} , usando a configuração axial.

Palavras-chave: Petróleo; ICP OES; Planejamento experimental.

* Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus do Pici, CEP 60451-970, Fortaleza-CE, Brasil.

 filuan.fonseca@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20170095](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170095)

Otimização dos Parâmetros Operacionais do ICP OES para Determinação de Metais em Petróleo Pesado após Digestão por Micro-ondas

Murilo de O. Souza,^a Francisco Luan F. da Silva,^{b,*} Wladiana O. Matos,^b
Rafael de Q. Ferreira^c

^a Instituto Federal Fluminense, Campus Itaperuna, CEP 28300-000, Itaperuna, Itaperuna-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus do Pici, CEP 60451-970, Fortaleza-CE, Brasil.

^c Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Avenida Fernando Ferrari, 514, CEP 29060-900 Vitória-ES, Brasil.

* fluan.fonseca@gmail.com

Recebido em 22 de dezembro de 2016. Aceito para publicação em 12 de julho de 2017

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Instrumentação

2.2. Amostras

2.3. Materiais e Reagentes

2.4. Digestão das Amostras de Petróleo

2.5. Otimização dos Parâmetros Operacionais do ICP OES

2.6. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES

3. Resultados e Discussão

3.1. Triagem dos Parâmetros Instrumentais do ICP OES

3.2. Otimização das Variáveis Significativas do ICP OES

3.3. Determinação de Na, Ca e Sr por ICP OES após Otimização

4. Conclusões

1. Introdução

O petróleo está inserido na sociedade como uma das principais fontes energéticas, sendo talvez a matriz energética mais

importante consumida na atualidade. Através disso, os produtos petrolíferos derivados do petróleo são de uso constante, possuindo diversas finalidades. O gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, gasolina, querosene de aviação, combustível naval, óleo diesel, lubrificantes, óleo branco,

gorduras, ceras e asfalto são alguns dos derivados que desempenham grande valor comercial na sociedade.¹

O petróleo é uma mistura com alta complexidade química, constituído por hidrocarbonetos (saturados e aromáticos) e por não-hidrocarbonetos (resinas e asfaltenos), sendo estes últimos compostos que contêm heteroátomos.¹⁻⁶ A metodologia de fracionamento SARA é utilizada para separar o petróleo em suas quatro principais frações, baseando-se na diferença de solubilidade e polaridade destas frações. Desta forma, as frações obtidas por esta separação são compostas predominantemente por compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.^{1,7} Em destaque, as resinas e asfaltenos são os compostos com elevado peso molecular, conferindo alta viscosidade às amostras de petróleo que os contêm em porcentagem elevada.^{1,6} Além disso, há a ocorrência de metais adsorvidos ou complexados com a matéria orgânica do petróleo, denominados de compostos organometálicos.⁹ Neste sentido, a baixa porcentagem para o enxofre (0,1 – 8 % m/m), nitrogênio (0,1 – 1% m/m), oxigênio (0,1 – 3% m/m) e para os elementos traço, como por exemplo, magnésio, estrôncio e ferro (mg/kg ou µg/kg) no petróleo, influencia na caracterização e no processo produtivo do mesmo.^{1,3-5} Portanto, embora a composição do petróleo seja majoritariamente de hidrocarbonetos, a presença dos não-hidrocarbonetos deve ser avaliada durante o refino do petróleo.

Entre os elementos metálicos encontrados no petróleo, pode-se mencionar Na e Ca (em maior quantidade)¹⁰ e Mg, Sr e Fe (em níveis traço), presentes como sais inorgânicos associados à fase aquosa das emulsões óleo/água do petróleo.^{5,11} Esses sais contidos no petróleo, quando submetidos a altas temperaturas, tendem a reagir com o vapor de água formando o ácido clorídrico e, conseqüentemente, propagam uma corrosão nas torres de destilação do petróleo.^{8,11} Desta forma, a concentração dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe no petróleo deve ser determinada, a fim de monitorar a presença

dos mesmos durante o refino, propondo estratégias para a diminuição da corrosão nas torres de destilação.

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é uma técnica multielementar, rápida e sensível que pode ser apropriadamente aplicada para a determinação de metais em amostras de petróleo.¹¹⁻¹³ Contudo, a complexa matriz orgânica, a alta viscosidade e a elevada concentração salina do petróleo podem dificultar sua análise por ICP OES. A alta salinidade da amostra pode provocar interferências de transporte, espalhamento de luz e supressão iônica do analito; enquanto que a alta carga orgânica no ICP OES provoca entupimentos no sistema de introdução de amostra e redução da energia do plasma, podendo ocasionar até mesmo a extinção do plasma.^{11,13} Associado a isso, as amostras de petróleo pesado (com baixo grau API) são mais viscosas, provocando também problemas de transporte na etapa de nebulização.

Dessa forma, digestão ácida assistida por micro-ondas tem sido usada para a decomposição das amostras de petróleo visando detecção de elementos inorgânicos por técnicas espectrométricas, tal como ICP OES. Entretanto, a carga salina do petróleo permanece presente após a digestão por micro-ondas, interferindo na estabilidade do plasma e na sensibilidade do equipamento.

Desta forma, o emprego de ferramentas estatísticas pode ser uma estratégia para alcançar melhores condições operacionais do ICP OES para análise de metais em petróleo, obtendo o máximo de informação do sistema em estudo com um número mínimo de experimentos realizados.^{4,11,12,17,18} Neste sentido, o planejamento fatorial completo e o planejamento composto central (CCD) são empregados, respectivamente, para triagem e otimização multivariada das variáveis que são estatisticamente independentes, mas que podem apresentar alguma interação entre si.^{4,11} Atualmente, diversos trabalhos são encontrados na literatura empregando planejamento de experimentos¹² para otimizar diversos tipos de amostras,

indicando o avanço da estatística multivariada, porém poucos estudos aplicam essas técnicas às amostras de petróleo.

Portanto, o objetivo deste trabalho é empregar planejamento fatorial completo para otimizar as condições operacionais do ICP OES para determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em amostras de petróleo após decomposição assistida por micro-ondas em sistema fechado.

2. Parte Experimental

2.1. Instrumentação

O equipamento ICP OES (Perkin Elmer, Modelo Optima 7000 DV, EUA) foi usado para a quantificação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe. As seguintes linhas espectrais foram empregadas: Na I (589,592 nm), Ca II (317,933 nm), Mg I (285,213 nm), Sr II (407,771 nm) e Fe II (238,204 nm). Devido à

alta concentração de sódio nas amostras estudadas, optou-se pela configuração radial da tocha para as medidas desse elemento para evitar saturação de sinal, visto que a visão radial é menos sensível do que a axial. Para análise dos demais elementos que apresentam concentrações mais baixas nas amostras, empregou-se a configuração axial. O Ítrio, Y (371,029 nm), foi empregado como padrão interno nas configurações radial e axial. Para a realização das análises, um nebulizador *Seaspray* foi usado para a introdução das amostras em uma câmara de nebulização ciclônica, ligados a uma bomba peristáltica. Em seguida, as amostras foram introduzidas no plasma formado na tocha de quartzo por um injetor de alumina 1,2 mm I.D.

Todas as medidas foram feitas em triplicatas e as áreas dos picos de intensidade foram integradas nos respectivos comprimentos de onda de cada elemento. Os parâmetros utilizados para execução das análises estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais do ICP OES (configuração axial e radial).

Condições operacionais do ICP OES	Digerido do petróleo
Câmara de Nebulização	Ciclônica
Nebulizador	<i>Seaspray</i>
Injetor de Alumina (mm I.D)	1,2
Tocha de Quartzo	<i>One Slot</i>
Posição da Tocha	+1
Gerador de Rádio Frequência (MHz)	40
Potência de radiofrequência (W)	1200
Fluxo gás de plasma (L min ⁻¹)	15
Fluxo gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,6
Fluxo gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,6
Taxa de aspiração da amostra (L min ⁻¹)	1,32 (Na) 1,30 (Ca, Mg, Sr e Fe)
<i>Instrument stabilization delay</i> (s)	55

Para a decomposição das amostras de petróleo foi empregado um forno de micro-ondas com cavidade (Anton Paar, Modelo Multiwave 3000, Áustria), equipado com tubos de quartzo (volume interno de 80 mL, temperatura e pressão máxima de 300 °C e 75 bar, respectivamente). A pressão e a temperatura foram monitoradas em cada tubo de quartzo por meio de um sensor de infravermelho do equipamento.

2.2. Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho foram usadas três amostras distintas de petróleo A1, A2 e A3, gerando os digeridos D1, D2 e D3. A Tabela 2 detalha as características de cada uma das amostras. Antes da pesagem e manuseio das amostras de petróleo, as mesmas foram colocadas em uma estufa a 50 °C por 10 minutos e homogeneizadas. As amostras de petróleo foram cedidas pelo Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Tabela 2. Caracterização das amostras de petróleo estudadas.

Petróleo	BSW (v/v) ^a	°API ^b	Salinidade (mg kg ⁻¹ NaCl) ^c	Viscosidade 20 °C (mm ² s ⁻¹)
A1	0,10	17,5	240,99	2111,1
A2	0,20	17,9	279,41	1960,1
A3	0,60	17,4	343,89	2492,8

^aBSW (*Basic Sediment and Water*)

^b°API (*American Petroleum Institute*)

^cNaCl obtido por potenciometria de acordo com a norma ASTM D 6470-99 modificada.³

2.3. Materiais e reagentes

Para o ICP OES foi usado Argônio 99,9992% (Air Products, São Paulo, Brasil) como gás de plasma, gás de nebulização e gás auxiliar; enquanto Nitrogênio 99,99% (Air Products, São Paulo, Brasil) e Nitrogênio 99,9992% (Air Products, São Paulo, Brasil) foram empregados como *shear gas* e gás de purga, respectivamente. Os frascos e vidrarias, empregados nas análises do ICP OES e na digestão por micro-ondas foram lavados com água, deixados em banho com Extran MA 02 Neutro 5% v v⁻¹ (Merck, Darmstadt, Alemanha) por 48 h, rinsados com água deionizada e colocados em banho de HNO₃ 15% v v⁻¹ por no mínimo 24 h. A água ultrapura (tipo 1+, com resistividade = 18,2 MΩ cm) foi preparada por um sistema de osmose reversa (Purelab Ultra Mk2, Reino

Unido). O peróxido de hidrogênio, H₂O₂, 30% m m⁻¹ (Vetec, Brasil) e o ácido nítrico, HNO₃, suprapuro (65%, Merck, Alemanha), este último purificado em um destilador de ácido modelo *distillacid*TM BSB-939-IR (Berghof, Alemanha), foram usados para digestão das amostras. Uma solução padrão monoelementar de Na 1000 mg L⁻¹ (SpecSol, Brasil) e uma solução padrão multielementar contendo Ca, Mg, Sr e Fe 100 mg L⁻¹ (PlasmaCal, SCP SCIENCE, Canadá) foram utilizadas para o preparo das curvas de calibração. Uma solução padrão de ítrio (Y) 1000 mg L⁻¹ (Plasma Cal, SCP SCIENCE, Canadá) foi usada como padrão interno nas análises. Todas as soluções padrões foram preparadas com diluição adequada, utilizando HNO₃ 0,2% v v⁻¹ ou água ultrapura, em tubos de polipropileno (Techno Plastic Products AG, Transadingen, Suíça), com

capacidade de 15,0 ou 50,0 mL.

2.4. Digestão das amostras de petróleo

Foram recortados, pesados e descontaminados pedaços de papéis de filtro (diâmetro 12,5 cm e porosidade 25,0 μm), cerca de 0,5000 g \pm 0,0500 g de cada pedaço. A descontaminação dos papéis de filtro foi realizada lavando-se o material com HNO_3 5 % v v⁻¹ por 3 vezes e depois com água ultrapura à quente por mais 3 vezes. Os papéis de filtro foram secos à temperatura ambiente.

Uma massa de 0,1000 g \pm 0,0001 g de

petróleo foi pesada sobre cada papel de filtro descontaminado, que foi posicionado no interior do frasco de quartzo do micro-ondas. Em seguida, adicionou-se ao frasco de quartzo 3,0 mL de HNO_3 concentrado e 2,0 mL de H_2O_2 30% v v⁻¹. Após isso, a amostra permaneceu em repouso por 10 minutos e então foi levada ao forno de micro-ondas e submetida ao programa de aquecimento da Tabela 3. Depois do resfriamento os digeridos foram diluídos com água ultrapura para 25,0 mL em um tubo de polipropileno. O branco das decomposições foi feito com a digestão do papel de filtro usando a mesma mistura ácida e programa de aquecimento das amostras de petróleo.

Tabela 3. Condições operacionais do forno micro-ondas com cavidade aplicado para a decomposição das amostras de petróleo

Potência (W)	Tempo (min)	Ventilação
100 - 500	10	1
1000	10	1
0	15	3

Temperatura máxima: 300 °C; Pressão máxima: 75 bar

2.5. Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES

Após a digestão ácida assistida por micro-ondas, uma mistura equitativa das três amostras digeridas de petróleo (D1, D2 e D3) foi usada para a otimização das variáveis potência de radiofrequência (P), vazão do gás de nebulização (N), vazão do gás auxiliar (A) e taxa de aspiração da amostra (T) do ICP OES. As variáveis P, N, A e T do ICP OES foram estudadas usando o planejamento fatorial completo em dois níveis, a fim de verificar a significância dessas variáveis na obtenção do máximo sinal de intensidade para a determinação dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe no digerido do petróleo. A etapa de triagem foi realizada na configuração radial (para o Na) e na axial (para Ca, Mg, Sr e Fe).

Os parâmetros significativos foram otimizados aplicando o CCD para maximizar a sensibilidade do ICP OES. A intensidade do sinal de emissão de cada analito (exceto o sódio) foi normalizada (devido à discrepância entre a intensidade do sinal de cada elemento) e o somatório do sinal normalizado foi utilizado como variável resposta para cada condição estudada, obtendo somente uma resposta final (intensidade normalizada), conforme descrito por Portugal *et al.*, 2007.¹⁹ A intensidade normalizada (I_{norm}) para Ca, Mg, Sr e Fe foi obtida pela divisão da intensidade de emissão (I) de cada analito pela intensidade de emissão máxima (I_{max}) obtida pelo mesmo, conforme apresentado na expressão abaixo. A equação 1 apresenta a expressão matemática para obter a intensidade normalizada:

$$IN = \frac{ICa}{Im\acute{a}xima Ca} + \frac{IMg}{Im\acute{a}xima Mg} + \frac{ISr}{Im\acute{a}xima Sr} + \frac{IFe}{Im\acute{a}xima Fe} \quad \text{Eq. 1}$$

Um total de 16 ensaios (2^k , sendo k o número de variáveis estudadas no planejamento fatorial completo, neste caso $2^4 = 16$) foi realizado na etapa de triagem. Já para a otimização das variáveis mais significativas um total de 11 ensaios ($2^2 + 2k + 3$, sendo k o número de variáveis estudadas no CCD, neste caso $2^2 + 2 \times 2 + 3 = 11$) foram realizados para a configuração radial, dentre os quais três foram repetições do ponto central para cálculo dos erros padrões. Já para a configuração axial foi empregada a otimização univariada com 5 ensaios. Todo o processo de triagem e otimização dos experimentos foi executado utilizando o software Microsoft Excel[®] 2007 para o processamento dos dados obtidos.

2.6. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES

Adicionou-se um volume de Y em todas as soluções e curva de calibração para que na

diluição final obtivesse-se uma concentração de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ de padrão interno. A faixa da curva de calibração para o ICP OES foi de $0,50$ a $1,50 \text{ mg L}^{-1}$ para o sódio e $0,01$ a $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ para Ca, Mg, Sr e Fe. Todos os pontos da curva apresentaram uma concentração final de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ de padrão interno ítrio.

3. Resultados e Discussão

3.1. Triagem dos Parâmetros Instrumentais do ICP OES

A partir do planejamento fatorial 2^4 foi realizada uma triagem para as quatro variáveis do ICP OES: P, N, A e T. Para evitar resultados tendenciosos os experimentos foram realizados de forma aleatória. A Tabela 4 apresenta as quatro variáveis e os dois níveis estudados, gerando 16 experimentos.

Tabela 4. Variáveis e níveis estudados no Planejamento Fatorial 2^4 para a triagem das variáveis mais significativas para a determinação de Na (na configuração radial) e para Ca, Mg, Sr e Fe, simultaneamente (na configuração axial), em digerido de petróleo por ICP OES

Variáveis	Níveis (-)	Níveis (+)
P (W)	1100	1450
N (L min^{-1})	0,5	0,7
A (L min^{-1})	0,5	0,8
T (mL min^{-1})	0,9	1,2

A partir das respostas geradas no planejamento fatorial completo foram calculados todos os efeitos e sua significância. A estimativa da incerteza para cada efeito foi analisada com 95% de confiança por meio das interações dos efeitos de maior ordem (X_{123} , X_{124} , X_{134} , X_{234} e X_{1234}), considerando um grau de liberdade para cada um desses efeitos, totalizando 5 graus

de liberdade ($t_{student} = 2,571$).²⁰ A significância dos efeitos foi calculada a partir da multiplicação do $t_{student}$, 2,571 (95 % de confiança) pela estimativa do erro padrão do efeito.

As Figuras 1 e 2 apresentam os efeitos significativos das variáveis estudadas para a determinação de Na (na configuração radial

da tocha) e Ca, Mg, Sr e Fe (na configuração axial da tocha).

A partir da Figura 1 podemos observar que N e T foram as variáveis mais significativas para a determinação de Na por ICP OES no digerido do petróleo. Desta forma, as variáveis N e T devem ser

otimizadas e as variáveis P e A devem ser fixadas dentro da faixa usada na etapa da triagem.

Deste modo, P foi fixada em 1200 W e A em 0,6 L min⁻¹ para os estudos posteriores, visto que as mesmas não tiveram significância na etapa de triagem.

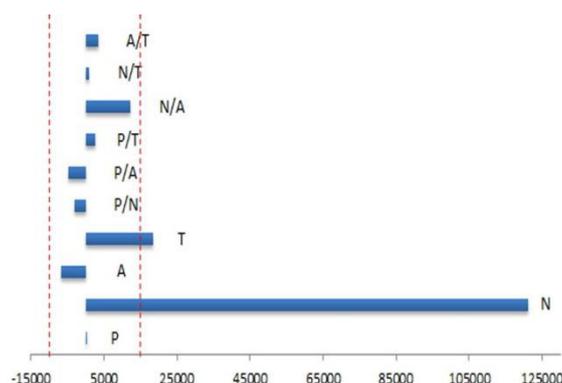


Figura 1. Representação gráfica da significância das variáveis P, N, A e T e suas interações para a determinação de sódio na configuração radial da tocha. (t student x estimativa do erro padrão = $\pm 13583,2$)

Podemos observar que há uma indicação no gráfico de paretos (Figura 1) que aumentando N e T a intensidade (resposta) aumenta. Desta forma, na otimização das duas variáveis mais significativas (N e T) usando o CCD, optou-se em mudar o domínio experimental, a fim de buscar uma região onde a otimização fosse ainda mais eficiente. Por tal motivo, empregou-se o nível -1 (0,65 L min⁻¹) e $+1$ (0,75 L min⁻¹) para a variável N e -1 (1,00 mL min⁻¹) e $+1$ (1,20 mL min⁻¹) para a variável T, conforme será apresentado na seção 3.2.

Já para a determinação simultânea de Ca, Mg, Sr e Fe no digerido de petróleo por ICP OES nenhuma das variáveis foram

significativas, considerando 95% de confiança. Entretanto, a variável T provoca maior perturbação durante as análises, visto que a etapa de introdução de amostra é susceptível a entupimento e extinção do plasma. Desta forma, embora a variável T não tenha sido significativa ela foi avaliada de forma univariada a fim de proporcionar uma condição operacional ainda mais robusta aos possíveis problemas ocorridos durante a introdução de amostra ao equipamento. Além disso, as interações na qual a variável T está presente apresentaram maiores influências, mesmo que não significativas, conforme apresentado na Figura 2.

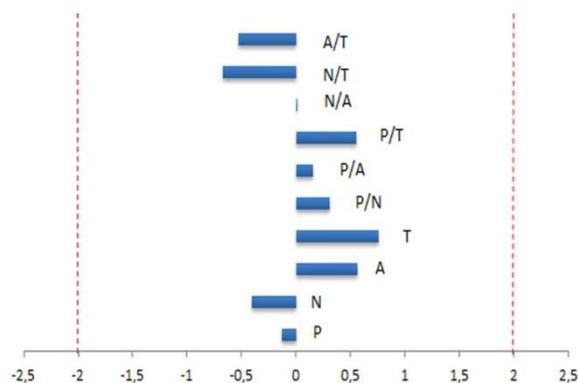


Figura 2. Representação gráfica da significância das variáveis P, N, A e T e suas interações para a determinação de Ca, Mg, Sr e Fe na configuração axial da tocha. (t student \times estimativa do erro padrão = $\pm 2,02$)

Desta forma, as variáveis P, N e A foram fixadas em 1200 W, 0,60 L min⁻¹ e 0,60 L min⁻¹, respectivamente, e T foi otimizada empregando estatística univariada.

3.2. Otimização das Variáveis Significativas do ICP OES

Na otimização das variáveis para a determinação do sódio na configuração radial foi empregado o CCD e as variáveis foram estudadas em cinco níveis, onde o nível zero estabelecido foi de 0,70 L min⁻¹ para a variável N e 1,10 mL min⁻¹ para a variável T. A Tabela 5 apresenta a otimização de N e T com base na matriz do planejamento composto central.

Tabela 5. Matriz do planejamento composto central para a otimização das variáveis N e T para a determinação de Na no digerido do petróleo por ICP OES

Ensaio	N (L min ⁻¹)	T (mL min ⁻¹)	Resposta (intensidade)	
1	-1 (0,65)	-1 (1,00)	33551,0	Planejamento Fatorial
2	+1 (0,75)	-1 (1,00)	45214,0	
3	-1 (0,65)	+1 (1,20)	38083,7	
4	+1 (0,75)	+1 (1,20)	41797,5	
5	0 (0,70)	0 (1,10)	39636,2	Ponto Central
6	-√2 (0,63)	0 (1,10)	33739,7	Pontos Axiais
7	+√2 (0,77)	0 (1,10)	45551,0	
8	0 (0,70)	-√2 (0,96)	38353,1	
9	0 (0,70)	+√2 (1,24)	41989,3	
10	0 (0,70)	0 (1,10)	41675,4	Repetições do Ponto Central
11	0 (0,70)	0 (1,10)	40591,7	

Os valores reais dos parâmetros N e T estão dentro dos parênteses, acompanhados pelos seus respectivos valores codificados.

A partir da matriz CCD obtém-se um polinômio com duas variáveis N e T usado para descrever o modelo quadrático em

estudo.⁴ Sendo assim, a equação 2 foi obtida para o modelo de otimização de N e T:

$$Y = 40634,48_{\pm 2534,68} + 4010,35_{\pm 1552,26}(N) + 782,34_{\pm 1552,26}(T) - 556,36_{\pm 1847,84}(N)^2 - 293,36_{\pm 1847,84}(T)^2 - 1987,3_{\pm 2195,13}(NT) \quad \text{Eq. 2}$$

Para a validação do ajuste do modelo acima foi aplicada a análise de variância (ANOVA).²⁰ A Tabela 6 apresenta a validação

do modelo matemático gerado para otimização das variáveis N e T.

Tabela 6. ANOVA e validação do modelo

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática	F Calculado	F (5%) Tabelado
Regressão	151188540,5	5	30237708,1	MQR/MQr =	F _{5,5} = 5,05
Resíduo	4451013,0	5	890202,6	33,97	
Falta de Ajuste	2369105,4	3	789701,8	MQFaj/MQe	F _{3,2} = 19,16
Erro Puro	2081908,0	2	1040954,0	p = 0,76	
Total	155639553,5	10			

Varição explicada = 97,14 %

Máxima variação explicável = 98,66%

MQR (Média Quadrática da Regressão), MQr (Média Quadrática do Resíduo), MQFaj (Média Quadrática da Falta de Ajuste) e MQep (Média Quadrática do Erro Puro).

O Teste F foi aplicado para verificar a significância da regressão, visto que um F calculado maior que o F tabelado indica uma boa regressão e, conseqüentemente, um modelo matemático que representa satisfatoriamente o experimento.^{4,11,20}

Desta forma, foi obtido um F calculado = 33,97 > F_{5,5} = 5,05 (tabelado), concluindo que o modelo está significativamente correto, num nível de 95% de confiança. A distribuição do resíduo foi efetuada para a comprovação da significância estatística do modelo, para isso, foi verificada a falta de ajuste e o erro puro. Neste caso, um F calculado menor que o F tabelado indica ausência de falta de ajuste do modelo matemático desenvolvido.^{11,20} Sendo assim, foi obtido um F calculado = 0,76 < F_{3,2} = 19,16

(tabelado), concluindo que o modelo não possui falta de ajuste, num nível de 95% de confiança. Portanto, o modelo desenvolvido apresentou-se significativamente correto e bem ajustado, obtendo 97,14% de variação explicada e 98,66% de máxima variação explicável.

Assim, visando estabelecer uma condição ótima (pontos críticos) para determinação de Na, foi aplicada à equação 2 uma derivada parcial em relação às variáveis N e T, conforme realizado por Souza *et al.*, 2015.⁴ Portanto, o modelo matemático sugere que a condição ótima para a determinação de sódio no digerido do petróleo por ICP OES seja: P = 1200 W; N = 0,69 L min⁻¹; A = 0,6 L min⁻¹ e T = 1,32 mL min⁻¹, usando a configuração radial da tocha.

Na otimização da variável T para a determinação de Ca, Mg, Sr e Fe, na configuração axial, foi empregado um procedimento univariado. Sendo assim, avaliou-a em 5 níveis (0,90, 1,00, 1,10, 1,20 e 1,30 mL min⁻¹) tendo como resposta a

intensidade de emissão desses elementos (as variáveis P, N e A foram fixadas em 1200 W, 0,60 L min⁻¹ e 0,60 L min⁻¹, respectivamente). A Figura 3 apresenta a variação da intensidade com o aumento da taxa de aspiração da amostra (T).

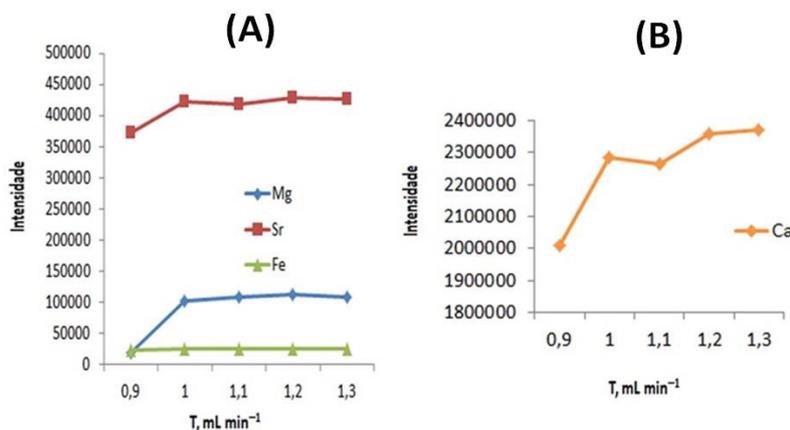


Figura 3. Representação da variação da intensidade de emissão dos metais (A) Mg, Sr e Fe; (B) Ca com o aumento da taxa de aspiração da amostra (T), em mL min⁻¹

Observa-se que para Ca o aumento de T provoca o aumento da intensidade de emissão desse elemento. Já para Sr, Fe e Mg o aumento da intensidade de emissão em relação ao aumento de T é pequeno permanecendo praticamente constante após 1,0 mL min⁻¹. Sabe-se que a intensidade do sinal de emissão reflete na sensibilidade das análises e, por tal motivo, foi escolhido um T = 1,30 mL min⁻¹.

Portanto, a condição ótima para a determinação simultânea de Ca, Mg, Sr e Fe no digerido do petróleo por ICP OES é: P = 1200 W; N = 0,60 L min⁻¹; A = 0,6 L min⁻¹ e T = 1,30 mL min⁻¹, usando a configuração axial da tocha.

3.3. Determinação de Na, Ca e Sr por ICP OES após otimização

Após a otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES foi determinada a

concentração de Na, Ca e Sr no digerido de petróleo. Os resultados para Mg e Fe apresentaram altos RSD, maiores que 20%, indicando falta de repetitividade para esses metais. Provavelmente isso ocorreu pela baixa concentração desses elementos na amostra, ficando seus teores muito próximos aos seus limites de detecção ($LD_{Mg} = 0,00007 \text{ mg L}^{-1}$ e $LD_{Fe} = 0,00021 \text{ mg L}^{-1}$). A fortificação das amostras digeridas com solução padrão de Mg e Fe (testes de adição e recuperação de analito) poderia tornar possível a quantificação de Mg e Fe, alcançando os limites de detecção e quantificação para esses analitos.

Desta forma, a condição ótima para a determinação de Na, Ca e Sr no extrato aquoso de petróleo por ICP OES garante resultados mais confiáveis que aqueles obtidos por métodos univariados. A Tabela 7 apresenta as características de desempenho do procedimento desenvolvido, nas condições operacionais otimizadas.

Tabela 7. Características de desempenho alcançadas para o procedimento desenvolvido

Metais	Curva (mg L ⁻¹)	Linearidade	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Na ^a	0 - 0,5 - 0,7 - 1,0 - 1,5	0,9999	0,0046 ± 0,0015	0,0138 ± 0,0045
Ca	0 - 0,01 - 0,05 - 0,5 - 0,75 - 1,0	0,9994	0,0018 ± 0,0006	0,0054 ± 0,0018
Sr	0 - 0,01 - 0,05 - 0,5 - 0,75 - 1,0	0,9999	0,0004 ± 0,0001	0,0012 ± 0,0003

^a Os resultados para sódio foram obtidos com a configuração radial da tocha.

A padronização interna (uso do padrão interno Y) compensou os erros aleatórios e sistemáticos provocados, principalmente, por efeitos de matriz, levando a uma melhora na repetitividade e exatidão das medidas. A

Tabela 8 apresenta a concentração de Na, Ca e Sr, reportadas como mg kg⁻¹ no petróleo, obtidas através da determinação por ICP OES no digerido do petróleo.

Tabela 8. Concentrações de Na, Ca e Sr determinados por ICP OES nos digeridos D1, D2 e D3 (após decomposição ácida do petróleo por micro-ondas)

Digeridos	Metais					
	Na (mg kg ⁻¹)	RSD (%)	Ca (mg kg ⁻¹)	RSD (%)	Sr (mg kg ⁻¹)	RSD (%)
D1	97,08 ± 1,59	0,22	45,95 ± 0,14	1,15	0,654 ± 0,001	1,31
	97,38 ± 0,45		46,70 ± 0,92		0,642 ± 0,008	
D2	134,58 ± 0,86	32,89	71,47 ± 0,75	4,95	0,917 ± 0,005	5,11
	83,80 ± 0,54		66,63 ± 2,00		0,853 ± 0,004	
D3	128,00 ± 3,40	13,92	73,27 ± 1,41	15,88	1,231 ± 0,009	2,44
	105,06 ± 1,01		91,80 ± 1,96		1,274 ± 0,016	

Procedimento de digestão das amostras de petróleo foi realizado em duplicata.

Portanto, nas condições otimizadas para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no digerido do petróleo por ICP OES foram obtidos resultados confiáveis para Na, Ca e Sr, com boa precisão, entre as duplicatas das digestões realizadas (RSD ≤ 15,88 para todos os metais, exceto para Na no digerido D2).

Além disso, os desvios-padrão de cada medida do ICP OES foram ≤ 3,40 mg kg⁻¹ assegurando a precisão da técnica analítica empregada.

O procedimento desenvolvido neste artigo mostrou-se eficiente para os analitos estudados em amostras de petróleo, pois

foram alcançados limites de detecção para Na, Ca e Sr menores ou próximos aos encontrados por Souza *et al.*, 2015⁵ e Trevelin *et al.*, 2016.¹⁰ Além disso, a precisão dos resultados deste trabalho ($RSD \leq 3,40 \text{ mg kg}^{-1}$) foram similares aos obtidos por Souza *et al.*, 2015⁵ ($RSD \leq 3,01 \text{ mg kg}^{-1}$).

4. Conclusões

A etapa de triagem permitiu selecionar as variáveis mais significativas para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no digerido do petróleo. Para a determinação de Na (configuração da tocha radial) as variáveis mais significativa foram N e T, sendo necessário a utilização da otimização multivariada (planejamento composto central) para otimizá-las. Já para a determinação de Ca, Mg, Sr e Fe foi otimizada somente a variável T, sendo utilizada a estatística univariada para otimização da mesma.

Desta forma, o modelo quadrático sugeriu que a condição ótima para a determinação de sódio no digerido do petróleo por ICP OES seja: $P = 1200 \text{ W}$; $N = 0,69 \text{ L min}^{-1}$; $A = 0,6 \text{ L min}^{-1}$ e $T = 1,32 \text{ mL min}^{-1}$, usando a configuração radial da tocha.

Para a otimização univariada de Ca, Mg, Sr e Fe o aumento da variável T provocou um acréscimo na intensidade do Ca, sendo que para Mg, Sr e Fe não houve alteração significativa. Por tal motivo, foi escolhido um $T = 1,30 \text{ mL min}^{-1}$. Portanto, o estudo sugeriu que a condição ótima para a determinação simultânea de Ca, Mg, Sr e Fe no digerido do petróleo por ICP OES seja: $P = 1200 \text{ W}$; $N = 0,60 \text{ L min}^{-1}$; $A = 0,6 \text{ L min}^{-1}$ e $T = 1,30 \text{ mL min}^{-1}$, usando a configuração axial da tocha. A técnica ICP OES apresentou-se eficaz na determinação de Na, Ca e Sr, após a otimização dos parâmetros instrumentais, apresentando desvios-padrão $\leq 3,40 \text{ mg kg}^{-1}$ para todas as medidas.

A aplicação de planejamento experimental foi importante para o

desenvolvimento de um método confiável para a determinação de Ca, Fe, Na, Mg e Sr em amostras de petróleo pesado por ICP OES após decomposição assistida por radiação micro-ondas. Portanto, a otimização das condições experimentais a partir de ferramentas quimiométricas pode auxiliar na eficiência das análises de metais em matriz complexas, como petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP/UFES), a PETROBRAS/CENPES e a CAPES.

Referências Bibliográficas

- ¹ Zílio, E. L.; Pinto, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. *Boletim Técnico Petrobras* **2002**, *45*, 21. [\[Link\]](#)
- ² Speight, J. G.; *Handbook of Petroleum Product Analysis*, 1ª ed., Wiley-Interscience: New Jersey, 2002.
- ³ Morigaki, M. K.; Chimin, R. Q. F.; Sad, C. M. S.; Filgueiras, P. R.; Castro, E. V. R.; Dias, J. C. M. Salinidade em petróleo bruto: Otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. *Química Nova* **2010**, *33*, 607. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴ Souza, M. O.; Rainha, K. P.; Castro, E. V. R.; Carneiro, M. T. W. D.; Ferreira, R. Q. 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* **2015**, *38*, 980. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵ 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.; Ferreira, R. Q. 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* **2015**, *154*, 181. [CrossRef]
- ⁶ Triggia, A. A.; Correia, C. A.; Filho, C. V.; Xavier, J. A. D.; Machado, J. C. V.; Thomas, J. E.; Filho, J. E. de S.; Paula, J. L. de; Rossi, N. C. M. de; Pitombo, N. E. S.; Gouvea, P. C. V. de M; *Fundamentos da Engenharia do Petróleo*, 2ª ed., Interciência: Rio de Janeiro, 2004.
- ⁷ Lima, C. S.; Lima, R. O.; Silva, E. F. B.; Castro, K. K. V.; Chiavone Filho, O.; Soares, S. A.; Araújo, A. S. Analysis of Petroleum Oily Sludge Produced from Oil-Water Separator. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 1160. [CrossRef]
- ⁸ Chimin, R. Q. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, 2013. [Link]
- ⁹ Vieira, L. V.; Rainha, K. P.; Castro, E. V. R.; Filgueiras, P. R.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P. Exploratory data analysis using API gravity and V and Ni contents to determine the origins of crude oil samples from petroleum fields in the Espírito Santo Basin (Brazil). *Microchemical Journal* **2016**, *124*, 26. [CrossRef]
- ¹⁰ Trevelin, A. M.; Marotto, R. E. S.; Castro, E. V. R.; Brandão, G. P.; Cassela, R. J.; Carneiro, M. T. W. D. Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal* **2016**, *124*, 338. [CrossRef]
- ¹¹ Murilo, O. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, 2015. [Link]
- ¹² Novaes, C. G.; Bezerra, M. A.; Silva, E. G. P.; Santos, A. M. P.; Romão, I. L. S.; Neto, J. H. S. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). *Microchemical Journal* **2016**, *128*, 331. [CrossRef]
- ¹³ 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* **2006**, *82*, 137. [CrossRef]
- ¹⁴ Sánchez, R.; Todolí, J. L.; Lienemann, C. P.; Mermet, J. M. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2013**, *88*, 104. [CrossRef]
- ¹⁵ Vale, M. S.; Lopes, G. S.; Gouveia, S. T. The development of a digestion procedure for the determination of metals in gum obtained from deposits in internal combustion engines by ICP-OES. *Fuel* **2009**, *88*, 1955. [CrossRef]
- ¹⁶ Low, F.; Zhang, L. Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES. *Talanta* **2012**, *101*, 346. [CrossRef]
- ¹⁷ Nomngongo, P. N.; Ngila, J. C. Multivariate optimization of dual-bed solid phase extraction for preconcentration of Ag, Al, As and Cr in gasoline prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination. *Fuel* **2015**, *139*, 285. [CrossRef]
- ¹⁸ Nomngongo, P. N.; Ngila, J. C.; Msagati, T. A. M.; Moodley, B. Chemometric optimization of hollow fiber-liquid phase microextraction for preconcentration of trace elements in diesel and gasoline prior to their ICP-OES determination. *Microchemical Journal* **2014**, *114*, 141. [CrossRef]
- ¹⁹ Portugal, L. A.; Ferreira, H. S.; dos Santos, W. N. L.; Ferreira, S. L. C. Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* **2007**, *87*, 77. [CrossRef]
- ²⁰ Barros, N. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos*, 4a. ed., Bookman: São Paulo, 2010.