



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO - CEUNES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA - PPGEN

PAULO ANDRÉ PRATA DECOTÉ

**DETERMINAÇÃO DE CÁTIOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR
CROMATOGRÁFIA DE ÍONS EM EXTRATO AQUOSO DE
AMOSTRAS DE PETRÓLEOS**

SÃO MATEUS - ES

2022

PAULO ANDRÉ PRATA DECOTÉ

**DETERMINAÇÃO DE CÁTIOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR
CROMATOGRÁFIA DE ÍONS EM EXTRATO AQUOSO DE
AMOSTRAS DE PETRÓLEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria de Fatima Pereira dos Santos

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maristela de Araújo Vicente

SÃO MATEUS - ES

2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

D296d Decoté, Paulo André Prata, 1996-
Determinação de cátions e ácidos orgânicos por cromatografia de íons em extrato aquoso de amostras de petróleos / Paulo André Prata Decoté. - 2022.
80 f. : il.

Orientadora: Maria de Fatima Pereira dos Santos.
Coorientadora: Maristela de Araújo Vicente.
Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Cromatografia a líquido. 2. Química analítica. 3. Ácidos orgânicos. 4. Petróleo. 5. Extração por solventes. I. Santos, Maria de Fatima Pereira dos. II. Vicente, Maristela de Araújo. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

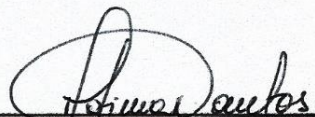
PAULO ANDRÉ PRATA DECOTÉ

**DETERMINAÇÃO DE CÁTIOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR
CROMATOGRÁFIA DE ÍONS EM EXTRATO AQUOSO DE
AMOSTRAS DE PETRÓLEOS**

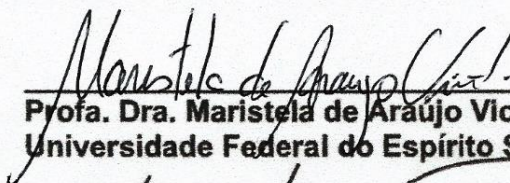
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 08 de Julho de 2022.

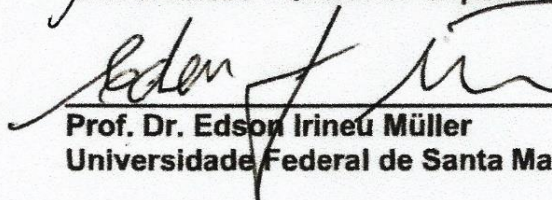
COMISSÃO EXAMINADORA



**Profa. Dra. Doutora Maria de Fátima
Pereira dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora**



**Profa. Dra. Maristela de Araújo Vicente
Universidade Federal do Espírito Santo**



**Prof. Dr. Edson Irineu Müller
Universidade Federal de Santa Maria**



**Prof. Dr. Elcio Cruz de Oliveira
Pontifícia Universidade Católica do Rio
de Janeiro.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas suas misericórdias que se renovam a cada manhã e pela oportunidade de concluir esta etapa.

A minha esposa, Beatriz, minha companheira, por estar comigo em cada decisão, pela motivação e esforço em cada etapa deste trabalho.

Aos meus pais, Paulo e Alcilandra, por todo incentivo e dedicação durante meus estudos.

A orientadora Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Pereira dos Santos, por toda paciência, apoio e ensinamentos para o meu aprimoramento profissional. Por toda confiança depositada no meu trabalho, diversas oportunidades concedidas e uma parceria que já se estende por mais de sete anos.

A coorientadora Prof^a. Dr^a. Maristela de Araújo Vicente, por todo auxílio, empenho e esmero dedicado a este e outros trabalho que desenvolvemos e iremos desenvolver ao longo desta parceria.

Aos amigos do Laboratório de Preparo de Amostra e Análises Químicas (LAPAQUI), do Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES), da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) pela amizade e auxílio na execução deste trabalho.

Aos servidores do CEUNES, pelos seus serviços prestados e as boas relações cultivadas.

Aos colaboradores, em especial a equipe da limpeza, pelos seus serviços prestados e as boas relações cultivadas.

Aos membros da banca de defesa de mestrado pelas contribuições.

A Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pelo apoio e parceria na realização de experimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGEN/UFES) pelo suporte para a realização dessa pesquisa.

Ao Centro Universitário do Norte do Espírito Santo, campus da Universidade Federal do Espírito Santo (CEUNES/UFES) pela estrutura física e pessoal de grande importância para a conclusão deste trabalho.

A Petrobras pelo apoio financeiro.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Espírito Santo (FAPES) pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi proposta uma metodologia para a determinação de cátions (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) e para determinação de ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido fórmico, acético e propanoico) por cromatografia de íons em amostras de petróleos após processo de extração seguindo a norma ASTM D6470. Foram utilizadas quinze amostras de petróleo, caracterizadas quanto à densidade, grau API, número de acidez total (NAT), salinidade e quantidade de água. O método ASTM D6470 foi implementado em um balão modificado com 3 vias para inserção de um termorresistor Pt100 para controle de temperatura e um capilar de cobre para fluxo suave de ar. A cromatografia de íons foi avaliada quanto a composição do eluente, efeito matriz, resolução, linearidade, recuperação, repetibilidade, precisão intermediária, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). Na análise de cátions no petróleo, sódio (Na^+) foi identificado em todas as amostras de petróleo em concentrações de 0,5 até 4853 mg kg^{-1} , cálcio (Ca^{2+}) na maioria das amostras de 2 até 880 mg kg^{-1} , e magnésio (Mg^{2+}) de 0,8 até 69 mg kg^{-1} de petróleo. Em menores faixas de concentração também foi identificado lítio (Li^+) (5 a 10 mg kg^{-1}), amônio (NH_4^+) (1 a 10 mg kg^{-1}), potássio (K^+) (0,7 a 31 mg kg^{-1}) e estrôncio (Sr^{2+}) (1 a 25 mg kg^{-1}). Nas amostras estudadas, a concentração de bário (Ba^{2+}) ficou abaixo do limite de quantificação (1,09 mg kg^{-1}). Para ácidos orgânicos no petróleo, ácido fórmico foi determinado em 14 dos 15 petróleos estudados na faixa de 0,80 a 25 mg kg^{-1} . Ácido acético foi determinado das 15 amostras de petróleo na faixa de 2 a 560 mg kg^{-1} . Ácido propanoico foi determinado em nove dos quinze petróleos (1 a 3 mg kg^{-1}). Observou-se que os petróleos que apresentaram maiores concentrações de ácidos (superior a 12 mg kg^{-1} para ácido fórmico e ácido acético), também continham maiores teores de água (1,03% a 7,26% m/m), o que corrobora com a hipótese desses ácidos serem removidos em processos de desidratação do petróleo. Portanto, utilizando a metodologia proposta, este trabalho evidenciou a possibilidade de aplicar a cromatografia de íons na especiação e quantificação dos tipos de cátions, bem como dos ácidos orgânicos de cadeia curta presentes no petróleo, o que pode auxiliar no estudo de diversos fenômenos, como processos corrosivos, incrustação nas torres de destilação, envenenamento de catalisadores e influência na determinação de características físico-químicas do petróleo, como o número de acidez total.

Palavras-chave: Cromatografia. Cátions. Ácidos Orgânicos. Petróleo. ASTM D6470.

ABSTRACT

In this work, a methodology was proposed for the cations' determination (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) and for the determination of short-chain organic acids (formic, acetic and propanoic acid) by ion chromatography in oil samples after extraction process following the ASTM D6470. Fifteen oil samples were used, characterized in terms of density, API grade, Total Acid Number (TAN), salinity and water content. ASTM D6470 method was implemented modified 3-way flask for insertion of a Pt100 termoresistor for temperature control and a copper capillary for smooth airflow. Ion chromatography was evaluated of eluent composition, matrix effect, resolution, linearity, accuracy, repeatability, intermediate precision limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ). In the cations analysis in petroleum, sodium (Na^+) was identified in all samples at concentrations from 0.5 to 4853 mg kg^{-1} , calcium (Ca^{2+}) in most samples from 2 to 880 mg kg^{-1} , and magnesium (Mg^{2+}) from 0.8 to 69 mg kg^{-1} of oil. In lower concentrations, lithium (Li^+) (5 to 10 mg kg^{-1}), ammonium (NH_4^+) (1 to 10 mg kg^{-1}), potassium (K^+) (0.7 to 31 mg kg^{-1}) and strontium (Sr^{2+}) (1 to 25 mg kg^{-1}). In the samples studied, the concentration of barium (Ba^{2+}) was below the limit of quantification (1.09 mg kg^{-1}). For organic acids in petroleum, formic acid was determined in 14 of the 15 oils studied in the range of 0.80 to 25 mg kg^{-1} . Acetic acid was determined from 15 oil samples in the range of 2 to 560 mg kg^{-1} . Propanoic acid was found in nine of the fifteen oils (1 to 3 mg kg^{-1}). It was observed that the oils that presented higher concentrations of acids (above 12 mg kg^{-1} for formic acid and acetic acid) also contained higher contents of water (1.03% to 7.26% m/m), which contribute the hypothesis that these acids are removed in oil dehydration processes. Therefore, using the proposed methodology, this work evidenced the possibility ion chromatography applying-in the speciation and quantification of the cations types, as well as the short-chain organic acids present in petroleum, which can possible the study of several effects, such as corrosive processes, fouling in distillation, poisoning of catalysts and influence on the determination of physicochemical characteristics of petroleum, such as the Total Acid Number.

Keywords: Chromatography. Cations. Organic Acids. Petroleum. ASTM D6470.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Métodos de análise direta e preparo de amostras utilizados na determinação de metais e não metais no petróleo.23
- Figura 2: Representação do equilíbrio em um sistema água-óleo-ácido orgânico para baixos valores de pH, em um balão de extração ASTM D6470, evidenciando o particionamento do ácido orgânico e como a espécie ácida é encontrada nesse meio.29
- Figura 3: (a) Esquema da separação de uma mistura dos componentes A e B por eluição em uma coluna cromatográfica. (b) Cromatograma mostrando o sinal do detector nos estágios da eluição mostrados em (a).35
- Figura 4: Representação esquemática de uma coluna de separação por exclusão iônica.38
- Figura 5: Representação do método ASTM D6470 implementado para obtenção dos extratos aquosos. No esquema é apresentado (1) banho termostático com circulação mantido em 5 °C; (2) mini compressor de ar comprimido; (3) reostato para controle da temperatura m 80 °C e controle da tensão de entrada no fio de níquel-cromo; (4) recipiente para coleta de amostra em caso de projeção; (5) fio de níquel-cromo (NiCr-80/20) com espessura de 0,4 mm; (6) balão de extração 500 mL adaptado com 3 vias para entrada de Pt100 e fluxo de ar; (7) Pt100 para controle de temperatura durante o procedimento de extração; (8) Tubo capilar de cobre com diâmetro interno de 1mm para fluxo de ar; (9) vidraria com válvula para inserção de amostra no balão extrator; e (10) condensador.46
- Figura 6: Fluxograma representativo do procedimento utilizado para análises de cátions e ácidos orgânicos por cromatografia de íons.52
- Figura 7: Cromatogramas típicos em diferentes composições de eluente para solução padrão de cátions contendo 10 mg kg⁻¹ de lítio (1), sódio (2), amônio (3), potássio (4), magnésio (5), cálcio (6), estrôncio (7) e bário (8).56
- Figura 8: Cromatogramas típicos em diferentes composições de eluente para solução padrão de ácidos orgânicos de cadeia curta contendo 10 mg kg⁻¹ de ácido fórmico (1), acético (2) e propanoico (3).57
- Figura 9: Curvas analíticas matrizadas para cátions. As curvas foram preparadas durante três dias consecutivos com sete padrões preparados diariamente variando de 0,25 a 10,0 mg kg⁻¹.60
- Figura 10: Curvas analíticas matrizadas para ácidos orgânicos. As curvas foram preparadas durante três dias consecutivos com sete padrões preparados diariamente variando de 0,25 a 10,0 mg kg⁻¹.60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização físico-química das amostras de petróleo.	54
Tabela 2: Parâmetros das curvas analíticas matrizadas para cátions, utilizando como eluente 4,0 mmol L ⁻¹ HNO ₃ , e ácidos orgânicos, utilizando como eluente 0,5 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . Na tabela, os símbolos representam tempo de retenção (t _R), desvio padrão relativo (DPR), coeficiente de determinação (R ²), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).	62
Tabela 3: Resultados para validação do método através da precisão intra-dia e inter-dia e da recuperação.	64
Tabela 4: Resultados de determinação de cátions nos extratos obtidos a partir das amostras de petróleo em mg kg ⁻¹ petróleo.	66
Tabela 5: Resultados de determinação de cátions e ácidos orgânicos nos extratos obtidos a partir das amostras de petróleo em mg kg ⁻¹ petróleo.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica
ANOVA	Análise de variância
AOCC	Ácidos orgânicos de cadeia curta
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DPA	Ácido dipicolínico
DPR	Desvio padrão relativo
EIEB	Extração induzida pela quebra da emulsão
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
GC	Cromatografia gasosa
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplado a Espectrometria de Massas
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
IC	Cromatografia de íons
ICH	<i>International Conference on Harmonization</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
LA-ICP-MS	Ablação a laser associada a espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MIC	Combustão induzida por micro-ondas
NAA	Análise de ativação de nêutrons
NAT	Número de acidez total
PID	Controlador proporcional integral derivativo
SI	Sistema internacional
USP	<i>United States Pharmacopeia</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
%	Porcentagem
% m/m	Fração em termos mássicos (massa/massa)
% v/v	Fração em termos volumétricos (volume/volume)
C (%)	Efeito matriz
DS ²	Somas quadráticas dos dois ajustes para teste de linearidade
f _{0.05}	Meia largura do pico a 5% da altura do pico medida até a linha traçada verticalmente do início até o topo do pico
g	Gramas
K	Coeficiente de partição meio orgânico/aquoso para ácidos orgânicos
k	Micro - prefixo do SI de unidades denotando um fator de 10 ³
K _a	Constante de equilíbrio para dissociação de ácidos orgânicos
L	Litros
m	Metros
m	Micro - prefixo do SI de unidades denotando um fator de 10 ⁻³
mol	Unidade do SI para quantidade de substância
min	Minutos
N	Número de repetições de um experimento ou análise
pH	Potencial hidrogeniônico
R	Resolução
rpm	Rotações por minuto
S	Coeficiente angular da curva analítica
Sm	Coeficiente angular da curva analítica na matriz
Ss	Coeficiente angular da curva analítica no solvente
s _y	Desvio padrão residual da resposta
t	Tempo
TV	Valor teste para teste de linearidade
V _e	Volume de exclusão do analito em uma coluna de exclusão iônica

V_p	Volume correspondente ao tempo de retenção da água em uma coluna de exclusão iônica
W	Largura da base de um pico cromatográfico
$W_{0.05}$	Largura do pico do analito a 5% da altura do pico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVO.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	PRESENÇA E DESAFIOS DA SALINIDADE NO PETRÓLEO	20
3.2	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA PETRÓLEO.....	22
3.2.1	Digestão	23
3.2.2	Combustão	24
3.2.3	Diluição.....	24
3.2.4	Emulsificação	25
3.2.5	Extração	25
3.3	PRESENÇA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DE CADEIA CURTA NO PREPARO DE AMOSTRA POR EXTRAÇÃO	27
3.4	METODOLOGIAS UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DOS SAIS EM PETRÓLEO	30
3.4.1	Titulação potenciométrica.....	31
3.4.2	Espectrometria de absorção atômica (AAS).....	32
3.4.3	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	33
3.4.4	Cromatografia de íons aplicada para determinação de metais e não metais no petróleo	34
3.4.4.1	<i>Cromatografia de íons aplicada para determinação de ácidos orgânicos de cadeia curta</i>	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41

4.1	EQUIPAMENTOS.....	41
4.2	REAGENTES.....	42
4.3	MATERIAIS.....	42
4.4	AMOSTRAS.....	43
4.4.1	Caracterização das amostras.....	43
4.4.1.1	<i>Determinação da quantidade de água pelo método de titulação Karl Fischer potenciométrico</i>	43
4.4.1.2	<i>Determinação da densidade e cálculo do Grau API</i>	44
4.4.1.3	<i>Determinação da salinidade total</i>	44
4.4.1.4	<i>Determinação do número de acidez total (NAT)</i>	44
4.5	PROCEDIMENTO.....	45
4.5.1	Obtenção de extrato aquoso pelo método ASTM D6470 para determinação de cátions e ácidos orgânicos de cadeia curta	45
4.5.2	Análise de cátions no extrato aquoso por cromatografia de íons (IC)	47
4.5.3	Análise de ácidos orgânicos de cadeia curta por cromatografia de íons (IC)	48
4.5.4	Avaliação da metodologia utilizada na cromatografia de íons para determinação de cátions e ácidos orgânicos de cadeia curta	48
4.5.4.1	<i>Resolução</i>	48
4.5.4.2	<i>Curva analítica</i>	49
4.5.4.3	<i>Linearidade</i>	49
4.5.4.4	<i>Exatidão</i>	50
4.5.4.5	<i>Repetibilidade e precisão intermediária</i>	50
4.5.4.6	<i>Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)</i>	50
4.5.4.7	<i>Efeito matriz</i>	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO	53

5.2	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA NA CROMATOGRAFIA DE ÍONS	55
5.2.1	Avaliação da composição do eluente	55
5.2.1.1	<i>Análise de cátions</i>	55
5.2.1.2	<i>Análise de ácidos orgânicos de cadeia curta</i>	57
5.2.2	Avaliação do efeito matriz	58
5.2.3	Linearidade.....	63
5.2.4	Precisão e recuperação.....	63
5.2.5	Aplicação da metodologia em extratos obtidos a partir de amostras de petróleo.....	65
5.2.5.1	<i>Análise de cátions</i>	65
5.2.5.2	<i>Análise de ácidos orgânicos de cadeia curta</i>	68
6	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma matriz de hidrocarbonetos contendo compostos organometálicos, heteroátomos e substâncias inorgânicas sendo, também, acompanhado por diferentes quantidades de água que formam emulsões estáveis. (ENDERS *et al.*, 2020; SPEIGHT, 2014). A presença de água no petróleo pode ser explicada pelo contato natural com água salina presente nos processos geológicos envolvidos na formação do petróleo ou pelas técnicas de exploração que utilizam água do mar em diversos processos (DE OLIVEIRA SOUZA *et al.*, 2015; ROBAINA *et al.*, 2016a).

A água emulsificada no petróleo traz consigo uma grande quantidade de sais inorgânicos que são responsáveis pela alta salinidade dos poços (DE OLIVEIRA SOUZA *et al.*, 2015). Os cátions encontrados no petróleo são em sua maior parte sódio (Na^+), magnésio (Mg^{+2}) e cálcio (Ca^{+2}) (CHANG *et al.*, 2017). Em menor quantidade, também é possível encontrar lítio (Li^+), potássio (K^+), amônio (NH_4^+), estrôncio (Sr^{+2}) e bário (Ba^{+2}) (HARKNESS *et al.*, 2015; KUMAR *et al.*, 2019; PEREIRA, J S F *et al.*, 2010; PESSOA *et al.*, 2012). Esses elementos representam um grande desafio para a indústria do petróleo, pois causam problemas como a corrosão das partes metálicas das unidades de processamento, desativação de catalisadores normalmente empregados no processo de craqueamento catalítico e o entupimento de tubulações (CHANG *et al.*, 2017; ROBAINA *et al.*, 2016a; SEEGER *et al.*, 2019).

Além de sais inorgânicos, a água pode favorecer a presença de outros componentes no petróleo, como os ácidos orgânicos de cadeia curta (AOCC) (FRANKS *et al.*, 2001). Esses ácidos variam do ácido metanoico (C_1 , ácido fórmico) ao ácido octanoico (C_8 , ácido caprílico) e, na indústria do petróleo, ocorrem principalmente em água subterrâneas de campos petrolíferos (BORGUND; BARTH, 1993). Dentre os AOCC, o ácido etanoico (C_2 , ácido acético) é o mais comumente encontrado em águas produzidas, representando cerca de 60% ou mais dos ácidos orgânicos de cadeia curta (BORGUND; BARTH, 1993; FERREIRA, Fernanda N *et al.*, 2012). Os AOCC têm apresentado grande importância na geoquímica do petróleo uma vez que tem sido relacionados como possíveis percussores de gás e petróleo, indicadores de atividade microbiana no petróleo e indicadores de proximidade de hidrocarbonetos (FERREIRA, Fernanda N *et al.*, 2012; FRANKS *et al.*, 2001). Em contrapartida, os problemas causados pelos AOCC quando presentes no petróleo, está relacionado aos seus

efeitos corrosivos (FERREIRA, Fernanda N *et al.*, 2012). Estudos mostraram que ácido fórmico e ácido acético em concentração de 10 a 300 mg kg⁻¹ em ar úmido causaram corrosão agressiva de metal de até 1300 mg m⁻² dia⁻¹ e até 2300 mg m⁻² dia⁻¹, respectivamente, em testes de corrosão de tiras de cobre (BASTIDAS *et al.*, 2000; LÓPEZ-DELGADO *et al.*, 1998; STRÖMBERG; SAHLIN, 2012).

A caracterização dos sais inorgânicos e dos AOCC presentes no petróleo constitui fator importante para a indústria petrolífera uma vez que pode contribuir para o estudo de processos corrosivos, influência em propriedades físico-químicas, entre outros. Nessa caracterização, uma etapa primordial é o correto preparo de amostra para a extração desses componentes uma vez que a determinação direta destes no petróleo ainda é um desafio. Na literatura, encontra-se diversas propostas de preparo de amostras, dentre elas, a extração assistida por micro-ondas (CAMPOS; CASSELLA; CASSELLA, 2020), extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) (ROBAINA *et al.*, 2016a) e extração por solventes, que é o caso do método ASTM D6470 (ASTM D6470-99, 2020) mais empregado na extração de sais do petróleo. Neste método, as amostras de petróleo são submetidas a uma extração líquido-líquido com uma mistura de acetona, etanol e água. O fato preponderante que justifica a utilização desse método em larga escala é a sua eficiência de extração dos sais de até 97% conforme o relatório de pesquisa interlaboratorial D02-1458 (*Research Report RR:D02-1458*) citado na norma ASTM D6470. Entretanto, devido à grande solubilidade dos AOCC em água, os AOCC podem ser extraídos no preparo de amostra (BORGUND; BARTH, 1994).

Para investigar a possibilidade de migração dos AOCC do petróleo para a fase aquosa durante o preparo de amostra e identificar os contraíons de sais de cloretos, a cromatografia de íons (IC) surge como uma ferramenta analítica altamente seletiva e sensível, aplicada para as diversas matrizes de trabalho, como água mineral (FA *et al.*, 2018), amostras de plantas e solo (MISHRA *et al.*, 2018) e na análise de resíduos explosivos (MAURICIO *et al.*, 2020). Apesar das características positivas, a IC, assim como qualquer outra técnica analítica, necessita seguir uma metodologia de validação a fim de fornecer resultados confiáveis. A extração e quantificação de cloretos totais já é bem referenciada na literatura (CAMPOS; CASSELLA; CASSELLA, 2020; ROBAINA *et al.*, 2016a), porém, é vantajoso ter uma metodologia para determinação

de cátions (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) e para determinação de ácidos orgânicos (ácido fórmico, acético e propanoico) em extrato aquoso obtido a partir de amostras de petróleo pelo método ASTM D6470. A identificação da composição e quantificação dos sais presentes no petróleo e a presença de AOCC pode contribuir para o entendimento dos processos de corrosão que ocorrem na indústria petrolífera.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia para determinação de cátions de sais de cloretos (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) e ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido fórmico, acético e propanoico) por cromatografia de íons em extrato aquoso obtido pelo método ASTM D6470 em amostras de petróleos brasileiros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar e validar metodologia para determinação de cátions (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) e de ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido fórmico, acético e propanoico) por cromatografia de íons em extrato aquoso obtido pelo método ASTM D6470 em amostras de petróleos brasileiro;
- Determinar cátions (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) e ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido fórmico, acético e propanoico) em extrato aquoso obtido pelo método ASTM D6470 em amostras de petróleos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRESENÇA E DESAFIOS DA SALINIDADE NO PETRÓLEO

Nas últimas décadas, o Brasil apresentou várias descobertas de petróleo localizadas na camada pré-sal (FERREIRA, Rafael H Mainardes; PICININ, 2018). Especialmente no ano de 2007, a Petrobras confirmou a descoberta de quantidades inéditas de petróleo e gás nas bacias do Espírito Santo, Campos e Santos. No ano seguinte, novas descobertas de petróleo, agora nos campos de Júpiter, Guará, Baleia Azul, Jubarte, Cachalote e outros, colocaram o Brasil entre os principais produtores de petróleo do mundo. Uma característica peculiar desses petróleos extraídos na camada pré-sal é a alta salinidade, podendo exceder $200.000 \text{ mg L}^{-1}$ (ARAUJO RODRIGUES; LUÍS SAUER, 2015; CAMPOS; CASSELLA; CASSELLA, 2020; KAMARI; BAHADORI; MOHAMMADI, 2015).

A salinidade no petróleo consiste principalmente de sal dissolvido em pequenas gotículas de água que estão dispersas no óleo (CHANG *et al.*, 2017; DOYLE *et al.*, 2011, 2013). A presença de água salina emulsionada no petróleo tem origem dos processos geológicos naturais envolvidos na formação do petróleo e, também, dos processos de recuperação do óleo (SOUZA, M. O. *et al.*, 2015; SPEIGHT, 2001). A salinidade total no petróleo depende principalmente das características geológicas dos reservatórios de hidrocarbonetos, como também pode ser afetado pelos processos de prospecção realizadas offshore que utilizam a água do mar nas operações (ALEISA; AKMAL, 2015; KAMARI; BAHADORI; MOHAMMADI, 2015; SPEIGHT, 2001).

A presença de sal no óleo provoca vários problemas durante o transporte e os processos de beneficiamento, devido, principalmente, a possibilidade de hidrólise dos sais de cloreto e formação de ácido clorídrico, uma das principais causas dos processos corrosivos nas refinarias de petróleo. Entre os sais encontrados no petróleo, sódio (Na^+), cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}) são os cátions mais encontrados. A presença de sódio no petróleo, juntamente com cálcio e magnésio, é largamente difundida na literatura (CHANG *et al.*, 2017; DE OLIVEIRA SOUZA *et al.*, 2015; ROBAINA *et al.*, 2016a). Esses cátions são encontrados no petróleo predominantemente na forma de cloretos (NaCl , CaCl_2 e MgCl_2) e são provenientes principalmente da água salina do reservatório que normalmente é dispersa na fase

oleosa durante a produção do petróleo (CHANG *et al.*, 2017; KAMARI; BAHADORI; MOHAMMADI, 2015). Semelhantemente, potássio (K^+) também pode ser encontrado no petróleo majoritariamente na forma de cloretos (PEREIRA, J S F *et al.*, 2010).

Além dos cátions citados, também pode ser encontrado lítio (Li^+), associado ao petróleo devido a sua presença em salmouras de campos petrolíferos e em menores concentrações nas águas residuais de campos de petróleos e gás e na água do mar (KUMAR *et al.*, 2019; VIKSTRÖM; DAVIDSSON; HÖÖK, 2013). O lítio possui propriedades iônicas semelhantes ao magnésio devido à semelhança de tamanho iônico. Por esse motivo, na exploração de minerais em depósitos de salmoura, quando presente, o magnésio reduz a formação de cloreto de lítio (VIKSTRÖM; DAVIDSSON; HÖÖK, 2013). Em menores concentrações, pode-se citar também no amônio (NH_4^+) que tem como fonte as águas produzidas de poços convencionais de petróleo e gás (HARKNESS *et al.*, 2015). A associação de amônio com espécies de silicato a tempos também vem sendo estudada na exploração de hidrocarbonetos, como possíveis indicadores da presença de petróleo bruto próximo (WILLIAMS *et al.*, 1995). Por último, não menos importante, a presença de estrôncio (Sr^{2+}) e bário (Ba^{2+}) no petróleo é relatada na literatura sob a forma de cloretos, porém em baixas concentrações, na faixa de nanograma por grama ($ng\ g^{-1}$) de petróleo. (PESSOA *et al.*, 2012).

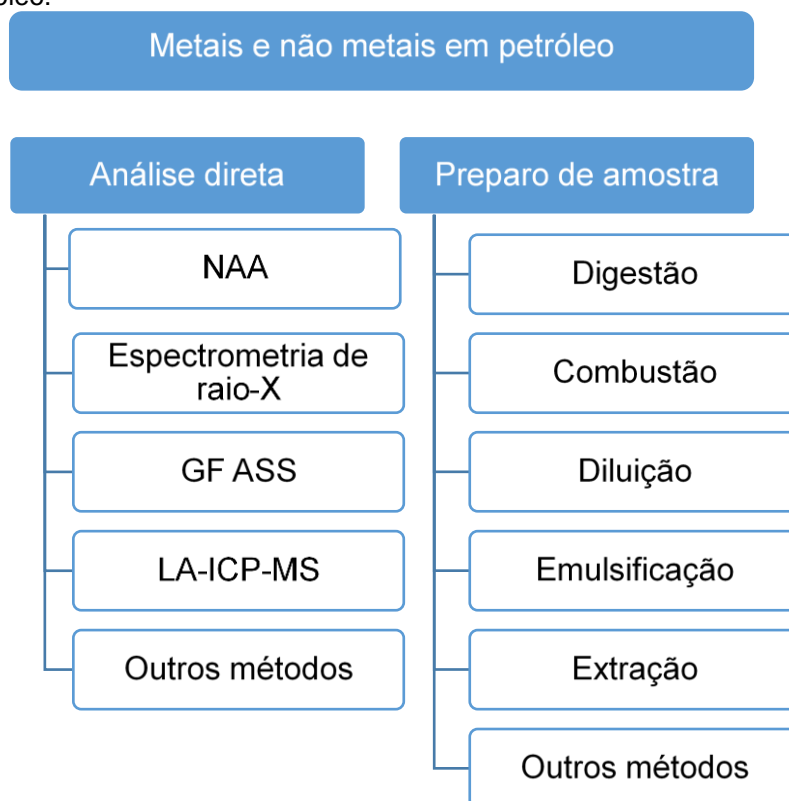
A concentração de sal afeta negativamente o preço de mercado do barril de petróleo (ALEISA; AKMAL, 2015; VAFAJOO; GANJIAN; FATTAHI, 2012). Dessa forma, devido à forte relação entre qualidade e o preço do petróleo exportado, identificar e quantificar os tipos de cloretos presentes no óleo é de grande importância para operações relacionadas as indústrias petroquímicas, como perfuração e produção, processamento de petróleo, questões de transporte e operações de refino (KAMARI; BAHADORI; MOHAMMADI, 2015; MELLO *et al.*, 2012). Entretanto, determinar a quantidade de sal no petróleo é um processo difícil, devido à complexidade da amostra e a possibilidade de perda de analito nas etapas de preparo da amostra (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Diante disso, é fundamental conhecer as técnicas de preparo de amostras utilizadas para a extração dos sais do petróleo.

3.2 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA PETRÓLEO

A quantificação de metais e não metais nas amostras de petróleo ainda é um desafio. Algumas técnicas de análise não utilizam preparo de amostra, como o uso da ablação a laser para a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS), análise de ativação de nêutrons (NAA), espectrometria de raio-X ou espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) (PEREIRA, J S F *et al.*, 2010; SEEGER *et al.*, 2019; VORAPALAWUT *et al.*, 2011). Assim como qualquer outra técnica analítica, essas técnicas possuem vantagens e desvantagens. Por exemplo, o LA-ICP-MS necessita de uma manipulação mínima da amostra, o que evita a contaminação e o risco de perda de analito. Em contrapartida, problemas relacionados ao fracionamento e interferência espectroscópica podem afetar fortemente a exatidão e a precisão desse tipo de análise. Já em relação a NAA, as vantagens incluem a capacidade de múltiplos elementos e a possibilidade de realizar análises direcionadas com o mínimo de preparo de amostra antes da análise. Entretanto, as desvantagens da NAA incluem a possibilidade de obter limites de quantificação (LQ) não ser adequados devido a presença de interferentes e envolver a produção de resíduos radioativos. As técnicas citadas também não estão amplamente disponíveis em laboratórios devido aos altos investimentos necessários (ALEISA; AKMAL, 2015; MELLO *et al.*, 2012; PEREIRA, J S F *et al.*, 2010; SEEGER *et al.*, 2019).

Por outro lado, a quantificação de elementos por meio do preparo de amostra tem sido mais comumente aplicada. Nessa etapa, a amostra pode ser separada por processos de digestão, combustão, emulsificação ou extração por solventes. O preparo de amostra para análise de metais e não-metais no petróleo é considerada uma etapa crítica visto que esses procedimentos estão propensos a ocorrência de erros, como perdas de analito, contaminação, decomposição ou dissolução incompleta (ALEISA; AKMAL, 2015; MELLO *et al.*, 2012; SEEGER *et al.*, 2019). Na Figura 1 é apresentado um resumo das análises diretas e dos métodos de preparo de amostra utilizadas na determinação de metais e não metais nas amostras de petróleo.

Figura 1: Métodos de análise direta e preparo de amostras utilizados na determinação de metais e não metais no petróleo.



FONTE: (MELLO *et al.*, 2012). Adaptado pelo autor.

3.2.1 Digestão

O preparo de amostra por digestão tem como objetivo eliminar a matriz orgânica das amostras de petróleo com a finalidade de obter uma solução aquosa adequada para a análise. Como desvantagem, esse procedimento é propenso a contaminação ou perda de analito além de requerer um longo tempo de análise. Como alternativa a essas desvantagens, tem sido proposto o uso da digestão do óleo em vasos fechados. Essa proposta apresenta vantagens por minimizar a contaminação da amostra, permitindo a detecção do analito em níveis de traço, bem como evitar a perda de espécies voláteis como ocorre nos recipientes abertos (MELLO *et al.*, 2012; TREVELIN *et al.*, 2016).

Exemplificando, o método ASTM D7876-13 (2018) submete amostras a digestão por micro-ondas em recipiente fechado ou aberto em ácido. A solução ácida contendo amostra é analisada usando Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) ou Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).

Uma vantagem importante desse procedimento está relacionada à segurança, tendo em vista que os vasos de digestão são projetados para operar em temperaturas elevadas e com mecanismos de liberação de pressão. No entanto, a alta pressão resultante limita a massa de petróleo bruto que pode ser decomposta. Desta forma, as considerações de pressão e segurança limitam a massa da amostra. Outro exemplo, Santos (2009) desenvolveu um procedimento em escala laboratorial para a separação de água e sais de petróleos extrapesados, empregando radiação micro-ondas. A metodologia mostrou-se eficiente para remoção de sal e água para valores inferiores a 500 g L^{-1} e 1% (v/v), respectivamente.

3.2.2 Combustão

No processo de combustão, o óleo é levado à combustão em um sistema que pode ser aberto, recomendado para amostras contendo altos níveis de carbono, ou fechado, onde faz-se o uso de bombas de combustão e frascos de oxigênio (MELLO *et al.*, 2012). Nos sistemas abertos, o risco de contaminação ou perda de elementos voláteis torna esse sistema inadequado para a determinação de vários elementos, especialmente não metais. Em inovação que tornou a combustão atraente foi a combustão induzida por micro-ondas (MIC), também associada com processos de digestão. Esse sistema tem a vantagem de um bom desempenho na combustão de matrizes orgânicas complexas além da combustão simultânea de várias amostras. Além disso, os riscos de contaminação e perda de espécies voláteis são reduzidos. (AMORIM *et al.*, 2007; MELLO *et al.*, 2012). Um método que também faz uso da combustão é a ASTM D5863, que consiste basicamente em medir uma massa de 1 a 20 g de amostra em um béquer e decompor com ácido sulfúrico concentrado por aquecimento. O carbono residual é queimado por aquecimento a 525 °C em uma mufla e o resíduo inorgânico é digerido em ácido nítrico diluído, evaporado até a secura. Embora ainda seja amplamente utilizado, esse método requer tempos prolongados de análises o que pode limitar sua aplicação em análises laboratoriais de rotina (ASTM D5863-00A, 2016).

3.2.3 Diluição

O preparo de amostra por diluição consiste em analisar a amostra de petróleo após diluição em solventes orgânicos. Um exemplo desse tipo de preparo de amostra é o método ASTM D3230 que estabelece um método para a determinação da

concentração aproximada de sais no petróleo. Nesse método, uma amostra de 10 mL de petróleo é dissolvida com 50 mL de xileno, e o volume é completado até 100 mL com um solvente de álcool misto (63% v/v 1-butanol e 37% v/v metanol). A concentração de sais é obtida pela análise de propriedades da amostra diluída (ASTM D3230-19, 2019).

O método ASTM D3230 apresenta algumas dificuldades técnicas. Esse método depende de ajustes realizados na curva de calibração, baseada na amostra de petróleo diluída e não leva em consideração as variáveis que podem interferir na análise. Além disso, o método é inadequado para analisar amostras com quantidades de sal relativamente alta ou com quantidades de sal que extrapolam intervalo de calibração (DOYLE *et al.*, 2013; FORTUNY *et al.*, 2008).

3.2.4 Emulsificação

O processo de emulsificação também tem sido estudado como alternativa para o preparo de amostra. Este método se baseia na formação e quebra da emulsão água/óleo, tendo como consequência a transferência dos sais de cátions metálicos para a fase aquosa. ROBAINA *et al.* (2016) e TREVELIN *et al.* (2016) estudaram o processo de extração induzida pela quebra da emulsão (EIEB, do inglês *Extraction induced by emulsion breaking*) para a preparação de amostras oleosas e extração de íons cloreto do petróleo. Os processos de emulsificação de óleo reduzem o tempo de preparação da amostra em comparação com a digestão. Além disso, é um processo simples e de baixo custo. Como desvantagem, as emulsões resultantes podem ser difíceis de separar e geralmente criam problemas operacionais, como longos tempos e técnicas onerosas de quebra da emulsão (SOUSA; PEREIRA; MATOS, 2022).

3.2.5 Extração

Na extração, os analitos da amostra são solubilizados por um solvente extrator que é incompatível com o óleo, possui uma forte solubilização dos analitos em questão e apresenta uma diferença significativa de densidade em comparação com o petróleo. Porém, devido às características da matriz de petróleo que apresenta composições complexas e diferentes, o processo de extração pode ser limitado (LU *et al.*, 2015; ROBAINA *et al.*, 2016a).

Algumas alternativas têm sido propostas para reduzir o tempo de análise e simplificar os processos, como os métodos de extração combinados com ultrassom para determinação de metais e não metais em petróleo ou derivados. O ultrassom é uma técnica aplicada para melhorar o preparo de amostra, uma vez que a energia ultrassônica pode facilitar e acelerar a dissolução, a extração e outros processos em meio líquido (CHECK, 2014; CHECK; MOWLA, 2013; SOUZA, Roseli M. de *et al.*, 2006; WANG; GU; ZHOU, 2018). CHECK e MOWLA (2013) investigaram a aplicação de ultrassom na extração de água e sais em petróleos e a influência de alguns parâmetros, como tempo, temperatura e potência, na eficiência de extração. CHECK (2014) estudou a aplicação de dois estágios de irradiação de ultrassom combinados para a extração de água e sais em petróleos. WANG, GU e ZHOU (2018) avaliaram a aplicação de ultrassom para a extração de água e sais em petróleos extrapesados. Os estudos evidenciaram a eficiência do método de ultrassom para a extração de água e sais em petróleo leve e extrapesado.

Também há os métodos destinados à extração e determinação de cloretos, como o método ASTM D6470. Esse método de ensaio estabelece uma rotina para a determinação da quantidade de sal presente no óleo. O método é aplicável a quase todos os produtos de petróleo mais pesados, como óleos, resíduos e óleos combustíveis, bem como óleo de turbina usado e combustível diesel marítimo para estimar a contaminação da água do mar (ASTM D6470-99, 2020).

No método ASTM D6470, em um balão extrator de 500 mL, adiciona-se 40 g de uma amostra de petróleo previamente solubilizada com xileno, álcool etílico ou isopropílico e acetona. A mistura é levada a ebulição por 2 minutos e, após o resfriamento, é adicionado água e a mistura é levada novamente a ebulição por mais 15 minutos. Decorrido esse tempo, após 5 a 10 minutos ocorre a separação das fases. O extrato aquoso é coletado contendo os analitos e levado para análise. O aquecimento no balão extrator é feito por meio de uma bobina de aquecimento de 250 W, que consiste em um fio de níquel cromo que recobre a parte inferior do balão extrator (ASTM D6470-99, 2020).

A norma ASTM D6470 é um dos métodos mais importantes empregado para determinação de cloreto em petróleo, sendo utilizado como valor de referência por empresas como a Petrobras (CAMPOS; CASSELLA; CASSELLA, 2020; ROBAINA *et al.*, 2016b). A eficiência de extração dos sais de até 97%, conforme o relatório de

pesquisa interlaboratorial D02-1458 (*Research Report RR:D02-1458*), corrobora para a sua aplicação em larga escala. Como desvantagem, esse método utiliza grandes volumes de solventes orgânicos, fator que contribui para o risco de projeções no balão extrator. Essa desvantagem é minimizada com o controle da temperatura e com fluxo de ar no balão (ASTM D6470-99, 2020).

A extração líquido-líquido de sais presente no petróleo é dependente do grau de contato entre o solvente de extração e a amostra. Para óleos muito viscosos, a eficiência de extração pode ser menor pelo fato de que não se consegue promover um contato íntimo entre os solventes e a amostra. Dessa forma, a depender das características do óleo, faz-se necessário o uso de adaptações no método ASTM D6470 (DOYLE *et al.*, 2013; MORIGAKI *et al.*, 2010).

3.3 PRESENÇA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DE CADEIA CURTA NO PREPARO DE AMOSTRA POR EXTRAÇÃO

Nos métodos comumente utilizados para extração de sais no petróleo, como a norma ASTM D6470, além de extrair o sal, analito de interesse, outros componentes que também são solúveis em água podem ser extraídos, como é o caso dos ácidos orgânicos de cadeia curta (AOCC). Na indústria de petróleo, os ácidos orgânicos ocorrem principalmente em águas subterrâneas de campos petrolíferos, sendo os ácidos carboxílicos alifáticos saturados com dois a cinco átomos de carbono, os ácidos orgânicos mais comumente observados. As distribuições desses ácidos carboxílicos de cadeia curta são geralmente dominadas pelo ácido acético (C₂), com os ácidos propiônico (C₃), butírico (C₄) e valérico (C₅), encontrados em proporções variadas, sendo esses ácidos considerados um grupo especial devido à sua grande solubilidade em água. Estudos realizados em águas subterrâneas associadas a campos petrolíferos mostraram ter concentrações de ácido orgânico tão altas quanto 5000 mg L⁻¹, o que demonstra a alta solubilidade desses ácidos em água (BORGUND; BARTH, 1993; PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994).

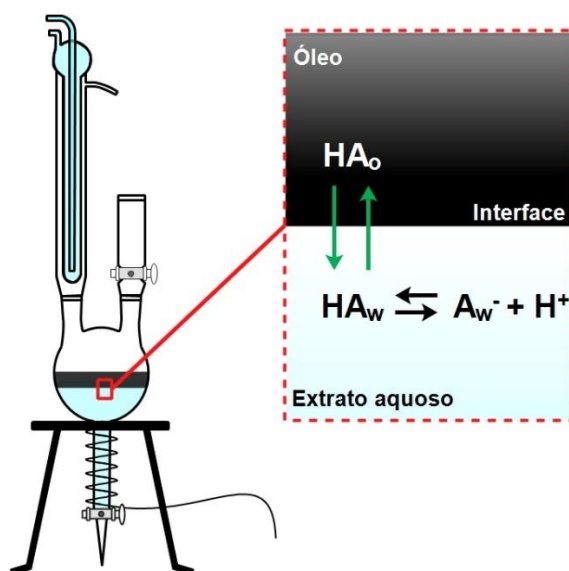
A origem desses ácidos surge da digestão anaeróbica de matéria orgânica por micro-organismos (EICKENBUSCH *et al.*, 2019). Nos sedimentos do fundo do mar, a maioria dos micro-organismos são quimio-organotróficos e dependem da quebra de matéria orgânica como fontes de energia, sendo os AOCC importantes intermediários

metabólicos gerados nessa quebra e podem ser produzidos a partir de carboidratos, proteínas e lipídios (EICKENBUSCH *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2022; SIMONETTI *et al.*, 2020).

Os principais problemas gerados pela presença de AOCC refere-se a sua natureza corrosiva (PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994; STRÖMBERG; SAHLIN, 2012). No final da década de 1940, pesquisadores já haviam reconhecido que esses ácidos carboxílicos de cadeia curta contribuíam significativamente para a corrosão interna de equipamentos e tubos de produção em campos de gás condensado, gerando um sério impacto sobre a economia de campos produtores (PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994). Estudos mostram que o ácido fórmico e acético em concentrações de 10 a 300 mg L⁻¹ em ar úmido, causam agressiva corrosão quando aplicados em testes de corrosão em tira de cobre, onde o ácido fórmico apresentou uma taxa de corrosão de 100 a 1300 mg m⁻² por dia e o ácido acético de 100 a 2300 mg m⁻² por dia. Efeitos corrosivos similares, porém em menor grau, também foram encontrados para o ácido propanoico que, na concentração de 300 mg L⁻¹ no ar úmido, causou uma taxa de corrosão de 230 mg/m² por dia (PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994; STRÖMBERG; SAHLIN, 2012).

Quando ácidos orgânicos estão em combinação com uma fase oleosa (petróleo) e uma fase aquosa (água), vários efeitos e equilíbrios estão envolvidos. Os equilíbrios que se acredita serem os mais importantes, para baixos valores de pH, são a partição do ácido não dissociado entre as fases e a dissociação do ácido carboxílico na fase aquosa (BORGUND; BARTH, 1993; HAVRE; SJO; VINDSTAD, 2003). Esses fenômenos são ilustrados na Figura 2.

Figura 2: Representação do equilíbrio em um sistema água-óleo-ácido orgânico para baixos valores de pH, em um balão de extração ASTM D6470, evidenciando o particionamento do ácido orgânico e como a espécie ácida é encontrada nesse meio.



Fonte: HAVRE; SJO; VINDSTAD, 2003. Adaptado pelo autor.

O ácido orgânico, quando presente no óleo, encontra-se na sua forma não dissociada e é representado por HA_o ; enquanto, na água, para baixos valores de pH, o ácido dissocia-se com a constante de equilíbrio dada pelas Equações (1) e (2) (HAVRE; SJO; VINDSTAD, 2003).



$$K_a = \frac{[A_w^-] \cdot [H^+]}{[HA_w]} \quad (2)$$

O caráter anfifílico da maioria dos ácidos orgânicos, resultante de seu grupo de hidrocarbonetos (hidrofóbico) e grupo de carboxílicas (hidrofílico), permite que eles ocorram em vários graus como espécies dissolvidas em água e líquidos orgânicos. Sua distribuição como espécies dissolvidas em fase aquosa e fase orgânica imiscíveis coexistentes é expressa como uma razão adimensional referida como o coeficiente de partição, conforme Equação (4). Este parâmetro é convencionalmente definido como a concentração de um soluto em um líquido orgânico dividido pela sua concentração em uma fase aquosa coexistente (HAVRE; SJO; VINDSTAD, 2003; PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994).



$$K = \frac{HA_o}{HA_w} \quad (4)$$

Os coeficientes de partição para ácidos orgânicos podem variar significativamente dependendo das configurações estruturais e da abundância relativa de grupos carboxílicos para grupos de hidrocarbonetos. Com o aumento no número de átomos de carbono para ácidos monocarboxílicos, aumenta-se também a preferência pela ocorrência do ácido na fase orgânica em relação a fase aquosa. Assim, os ácidos monocarboxílicos C₁ a C₄ se concentram preferencialmente na água do que no óleo, ou seja, o coeficiente de partição é menor que 1 ($K < 1$). Por outro lado, os ácidos monocarboxílicos C₅ ou mais átomos de carbono concentram-se preferencialmente na fase orgânica e não na água ($K > 1$) (HAVRE; SJO; VINDSTAD, 2003; PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994).

O coeficiente de partição ainda sofre influência de outro fator que é a razão mássica entre a fase orgânica e aquosa. À medida que a razão mássica de fase orgânica/fase aquosa aumenta, a porcentagem do ácido orgânico total dissolvido na água reduz significativamente. Esta redução torna-se mais aparente à medida que o número de átomos de carbono aumenta no ácido orgânico. Para uma razão mássica óleo/água igual a um, 95% m/m do ácido acético, 85% m/m do ácido propanoico e 62% m/m do ácido butanoico estão presentes na água a temperatura ambiente. Esses resultados podem ser influenciados pela razão fase orgânica/fase aquosa para valores superiores a 0,1. Assim, a partição de ácidos orgânicos dissolvidos entre líquidos orgânicos e água é uma consideração importante no planejamento de experimentos e na interpretação de resultados experimentais (BORGUND; BARTH, 1993; PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994).

3.4 METODOLOGIAS UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DOS SAIS EM PETRÓLEO

Para a determinação de íons em amostras de petróleo por meio do preparo de amostra, algumas técnicas analíticas podem ser empregadas, como a potenciometria, espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e cromatografia de íons (IC).

3.4.1 Titulação potenciométrica

O método de titulometria de precipitação pode ser aplicado para a determinação de haletos, como íons cloreto (SKOOG *et al.*, 2006). A mudança na concentração do analito pode ser determinada potenciometricamente. Vários eletrodos seletivos de cátions e ânions, bem como eletrodos de metal funcionam como eletrodos indicadores nesse tipo de titulação (IZUTSU, 2009; SKOOG *et al.*, 2006).

Na titulação potenciométrica são geradas curvas de titulação que relacionam a mudança de potencial elétrico como uma função da quantidade, geralmente o volume, do titulante adicionado de concentração exatamente conhecida (HULANICKI; GLAB, 2005). O sistema consiste em dois eletrodos, um eletrodo de referência, que apresenta um potencial constante e conhecido, e um eletrodo indicador que mede a diferença de potencial entre o eletrodo indicador e a amostra. O eletrodo de vidro de pH ou eletrodo de vidro de pH combinado são utilizados para titulações ácido-base; o eletrodo de platina para titulações redox; o eletrodo de prata ou íon seletivo para titulações de precipitação e eletrodo de íon seletivos para titulações de complexação (IZUTSU, 2009; TENCHEVA; VELINOV; BUDEVSKY, 1976).

O método mais comum é a titulação com uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) (SKOOG *et al.*, 2006). As curvas de titulação podem ser obtidas potenciometricamente empregando um eletrodo indicador de prata, como eletrodo indicador, e um eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referência. A determinação de íons cloreto na solução, em uma titulação potenciométrica de precipitação, se baseia na reação entre os íons cloreto e íons de prata formando um precipitado insolúvel. Assim como em outras titulações, ocorre uma mudança na concentração do analito à medida que o volume do titulante é adicionado ao meio reacional, até atingir o ponto de equivalência, quando todo o analito presente no meio reagiu e há um excesso de titulante. Nesse ponto, observa-se uma variação brusca na diferença de potencial do sistema, indicando o ponto final de titulação. Com base no volume de solução padrão adicionado é determinada a quantidade de íons cloreto presente no meio (IZUTSU, 2009; SKOOG *et al.*, 2006).

A titulação potenciométrica é a técnica determinada pela norma ASTM D6470 para determinação dos íons cloretos extraídos no extrato aquoso (ASTM D6470-99, 2020). Essa titulação aplicada ao método ASTM D6470 apresenta como principal

desvantagem a potencial interferência de outros íons haletos, como os brometos, extraídos juntamente com o cloreto, além do grande volume de solvente necessário para completar o procedimento de titulação. Outra desvantagem para a titulação potenciométrica é a não especificação dos elementos extraídos no extrato aquoso, o que reduz o nível de informação que pode ser fornecido quando se tem a identificação das espécies salinas presentes no petróleo (OLIVEIRA *et al.*, 2018; ROBAINA *et al.*, 2016a; SOUZA, M. O. *et al.*, 2015).

3.4.2 Espectrometria de absorção atômica (AAS)

A Espectrometria de absorção atômica (AAS) é amplamente difundida para determinação de diversos elementos em matriz variadas, como a determinação de níquel, vanádio, ferro e sódio em óleos brutos e combustíveis residuais por AAS com chama (F AAS, do inglês “*Flame Atomic Absorption Spectrometry*”) (ASTM D5863-00A, 2016), chumbo em amostras de água por ASS eletrotérmica (ET ASS, do inglês “*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*”) (SANMARTÍN *et al.*, 2022), chumbo em amostras de petróleo por AAS em forno de grafite (DAMIN *et al.*, 2009), selênio em amostras biológicas por AAS em forno de grafite de fonte contínua de alta resolução (HR-CS GF AAS, do inglês “*High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*”) (GÓMEZ-NIETO *et al.*, 2022), entre outros.

Damin *et al.* (2009) determinou chumbo em amostra de petróleo após o preparo de amostra por emulsificação. As emulsões foram preparadas por uma mistura de petróleo, xileno e emulsificante seguido de uma diluição com água. Para homogeneizar a mistura, foi utilizado banho ultrassônico e agitação manual e determinado o chumbo por GF AAS em duas amostras com $97 \pm 1\%$ e $102 \pm 2\%$ de eficiência de recuperação.

A F AAS, descrita no método ASTM D5863, utiliza dois preparos de amostra. O primeiro, indicado para análise de níquel, vanádio e ferro total, consiste em analisar uma amostra por combustão em ácido. A amostra de petróleo passa por uma decomposição em ácido sulfúrico concentrado por aquecimento até a secura. O carbono residual é queimado por aquecimento a $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma mufla. O resíduo inorgânico é digerido em ácido nítrico diluído, evaporado até a secura. Após esse procedimento, a amostra é nebulizada na chama de um espectrômetro de absorção

atômica. Uma chama de óxido nitroso e acetileno é usada para vanádio e uma chama de ar e acetileno é usada para níquel e ferro. No segundo método, a amostra é diluída com um solvente orgânico até atingir uma concentração da amostra que depende das concentrações dos analitos. A solução de teste é nebulizada na chama de um espectrômetro de absorção atômica. Uma chama de óxido nitroso e acetileno é usada para vanádio e uma chama de ar e acetileno é usada para níquel e sódio. Em ambos os procedimentos, as intensidades de absorção medidas são relacionadas às concentrações pelo uso apropriado dos dados de calibração. Uma desvantagem desses métodos é necessidade de adicionar supressor de interferentes na amostra antes da nebulização da amostra na chama. A adição desse supressor pode prejudicar os limites de detecção do método (ASTM D5863-00A, 2016; MELLO *et al.*, 2012).

3.4.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) estão entre as técnicas mais recomendadas na literatura para quantificação de elementos em amostras de petróleo, combustíveis automotivos e óleos lubrificantes devido aos seus baixos limites de detecção, bem como à sua capacidade multielementar (MOHAMMAD *et al.*, 2019; POIRIER *et al.*, 2016).

Chauhan e De Klerk (2020) utilizaram o ICP-OES para quantificação de vanádio, níquel, ferro e cálcio em amostras de betume preparadas por diferentes métodos de preparo de amostras. Os métodos de preparo de amostras avaliados foram: diluição direta, incineração seca, incineração sulfatada, extração assistida por ultrassom, quebra de emulsão induzida por extração, microemulsificação sem emulsificante e decomposição ácida em vasos fechados (CHAUHAN; DE KLERK, 2020). O trabalho desenvolvido por Pereira *et al.* (2010), aplicou o ICP-MS e o ICP-OES após o preparo de amostra por digestão para determinação de bário, cádmio, ferro, potássio, lítio, manganês, níquel, chumbo, estrôncio e outros. O procedimento consistiu basicamente na digestão de 250 mg de amostras de petróleo em vasos de quartzo fechados com 6 mL de ácido nítrico concentrado e 2 mL de peróxido de hidrogênio a 30% v/v. De

acordo com os autores, a detecção por ICP-OES e ICP-MS usando MIC apresentou boas recuperações usando uma solução diluída de ácido (PEREIRA, Juliana S.F. *et al.*, 2010).

Uma desvantagem relatada na detecção de analitos por técnicas baseadas em plasma, como ICP-MS e ICP-OES, é a interferência que ocorre devido à alta concentração de ácido e formação de óxido. Como correção a esse empecilho, é necessário diluir as amostras para minimizar a interferência e, como consequência, maiores LD são obtidos. Ainda é relatado na literatura que as técnicas de ICP-OES podem não fornecer LQ adequados para elementos como cálcio e magnésio no petróleo. Além disso, o ICP-MS mesmo apresentando alta sensibilidade, é suscetível a diversos interferentes. (MELLO *et al.*, 2012; PEREIRA, J S F *et al.*, 2010; SEEGER *et al.*, 2019). O trabalho proposto por Souza *et al.* (2015) para determinação de cloreto com base quantificação dos metais sódio, cálcio, magnésio, ferro e estrôncio no extrato aquoso, obtido pelo método ASTM D6470 com modificações, também utilizou a ICP-OES. Esse trabalho evidenciou uma alta correlação entre a concentração de cloretos e a concentração de cátions analisados no extrato aquoso.

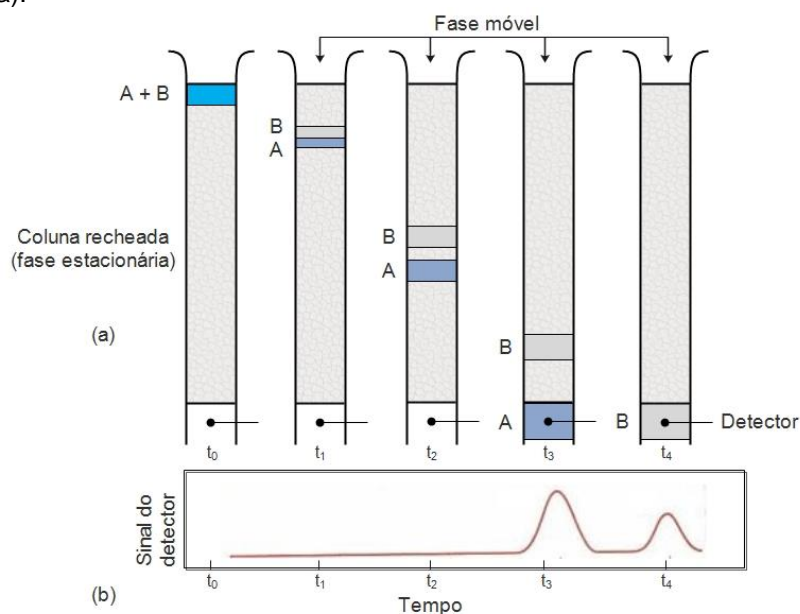
3.4.4 Cromatografia de íons aplicada para determinação de metais e não metais no petróleo

A cromatografia de íons tem inúmeras aplicações nas mais variadas matrizes como água, amostras ambientais, petróleo, alimentos e biodiesel (CAMPOS; CASSELLA; CASSELLA, 2020; FA *et al.*, 2018; SILVEIRA; DE CALAND; TUBINO, 2014; WAGNER *et al.*, 2013; ZHONG *et al.*, 2012). Os procedimentos de pré-tratamento das amostras para a quantificação de ânions inorgânicos por cromatografia iônica empregam operações simples, como filtração, diluição e ajuste de pH. É uma técnica versátil que pode contribuir na identificação de componentes de extratos aquosos, águas subterrâneas de campos petrolíferos e águas oleosas. A separação cromatográfica pode ser definida como um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura que se baseia na interação entre duas fases, uma chamada de fase móvel e a outra de fase estacionária. A fase móvel é responsável pelo transporte dos componentes da amostra. Essa fase móvel é forçada a passar através de uma fase estacionária imiscível, colocada em uma coluna ou sobre uma superfície sólida. A função da fase estacionária é interagir com os componentes da amostra de forma que estes sejam distribuídos entre as fases móvel e estacionária em graus variados.

Alguns componentes são retidos mais fortemente na fase estacionária e se movem mais lentamente no fluxo da fase móvel, enquanto outros interagem mais fracamente com a fase estacionária e se movem mais rapidamente. Devido a essas diferenças na velocidade de migração, os componentes da amostra são separados em bandas ou zonas discretas, que podem ser analisadas qualitativa ou quantitativamente (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A Figura 3 ilustra como duas substâncias A e B são separadas por eluição em uma coluna recheada. Inicialmente, no tempo t_0 , a amostra é introduzida no topo da coluna como uma banda estreita. À medida que a amostra se move na coluna, os solutos começam a se separar entre as fases estacionárias e móvel. A eluição consiste em carrear os componentes da amostra através da coluna pela adição contínua da fase móvel. A fase móvel que deixa a coluna é denominada de eluato. O solvente empregado para transportar os componentes da amostra através da coluna é denominado de eluente. Com a introdução contínua de eluente, a força da interação de cada soluto com a fase estacionária torna-se suficientemente diferente, fazendo com que os solutos se separem em bandas individuais. Nos tempos t_1 e t_2 , nota-se que o composto B ficou mais fortemente retido na fase estacionária do que o composto A, acarretando em uma velocidade de migração menor para B (HARVEY, 2000; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 3: (a) Esquema da separação de uma mistura dos componentes A e B por eluição em uma coluna cromatográfica. (b) Cromatograma mostrando o sinal do detector nos estágios da eluição mostrados em (a).



Fonte: HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009. Adaptado pelo autor.

O progresso de uma separação cromatográfica é monitorado com um detector adequado situado no final da coluna que registra um sinal correspondente à concentração do soluto em função do tempo ou volume da fase móvel eluída. Esse gráfico, chamado de cromatograma (Figura 3b), é formado pela presença de um pico para cada uma das bandas de soluto separadas (HARVEY, 2000; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A cromatografia de íons tem sido largamente explorada na determinação de fósforo total em biodiesel (ZHOU; LI; WANG, 2021); na determinação sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, formato e cloreto em material particulado no ar ambiente (RADULOVIĆ *et al.*, 2020); no desenvolvimento de dispositivo eletrodialítico para pré-concentração automatizada de ânions inorgânicos (CHEN; WU; ZHU, 2021), entre outros. Robaina *et al.* (2016a) desenvolveu um método para determinação de cloretos, usando cromatografia de íons (IC) após extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) em seis amostra de petróleo brasileiro. A metodologia consistiu na formação e quebra de emulsões óleo/água com as amostras e consequente transferência de cloreto altamente solúvel em água para a fase aquosa durante a quebra da emulsão. A determinação de cloreto nos extratos foi realizada por cromatografia iônica (IC) com detecção de condutividade. A extração total de cloreto das amostras foi alcançada quando 1,0 g de fase oleosa, constituída de 0,5 g de amostra de petróleo e 0,5 g de óleo mineral, foi emulsificado com 5 mL de uma solução 2,5% de emulsificante. A emulsão obtida foi agitada durante 60 min e quebrada por centrifugação durante 5 min a 5000 rpm. A fase aquosa separada foi recolhida, filtrada e diluída antes da análise por IC. Nessas condições, os resultados não diferiram estatisticamente daqueles obtidos pelo método ASTM D6470.

Recentemente, alguns autores determinaram a concentração de cloreto em petróleo por IC com detecção de condutividade após extração auxiliada por micro-ondas (CAMPOS; CASSELLA; CASSELLA, 2020). A metodologia consistiu em dispersar 1,1 g de amostra de petróleo em 3,0 mL de tolueno e 10 mL de água. A mistura foi irradiada por 25 min a 146 °C. Após o resfriamento, a mistura foi centrifugada por 15 min a 5000 rpm para separação das fases, e o extrato aquoso foi filtrado e analisado por IC. O método foi aplicado na determinação de cloretos em quatro amostras de petróleo e os resultados foram estatisticamente semelhantes aos obtidos pelo método de ASTM D6470.

3.4.4.1 *Cromatografia de íons aplicada para determinação de ácidos orgânicos de cadeia curta*

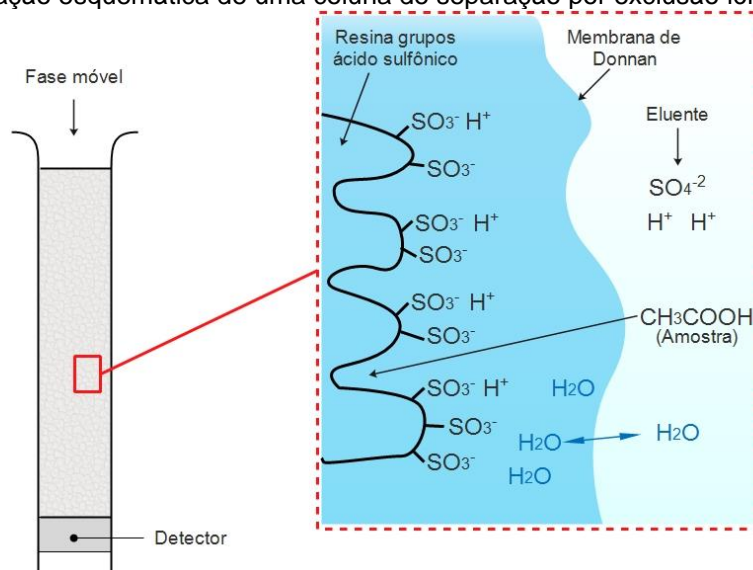
Vários métodos já foram empregados para quantificar os ácidos carboxílicos de cadeia curta e ânions em soluções de interesse, como eletroforese capilar (GARCIA *et al.*, 2008), cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massas (GC-MS) (MULAT; FEILBERG, 2015), titulação ácida, cromatografia gasosa (GC) e espectrofotometria (IBRAHIM; HEY; JÖNSSON, 2014). Os métodos titulométricos apresentam desvantagens quando aplicados para determinação de ácidos orgânicos em altas concentrações por formarem misturas complexas que produzem resultados titulométricos que não são interpretáveis. No caso da GC e GC-MS, esses métodos exigem um preparo de amostra baseado na esterificação e posterior extração dos ácidos carboxílicos, podendo resultar em baixa eficiência de extração devido a possibilidade de perda do analito (PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994; WEISS, 2004).

Entre as técnicas utilizadas para determinação de ácidos orgânicos, a cromatografia de íons (IC) surge como alternativa para as técnicas até então utilizadas por apresentar muitas vantagens sobre outros métodos de análise. Estes incluem a pequena quantidade de amostra utilizada na análise, rapidez de análise, alta sensibilidade, especificidade na análise de íons semelhantes e múltiplas determinações em uma única corrida cromatográfica (PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994).

Dentre as classificações da cromatografia, a cromatografia por exclusão iônica é a mais empregada para a separação de ácidos inorgânicos e orgânicos fracos. Além disso, a cromatografia de exclusão iônica pode ser usada para a separação de álcoois, aldeídos, aminoácidos e carboidratos. O processo de separação na cromatografia por exclusão iônica dos componentes em uma coluna de exclusão iônica depende de três fenômenos: exclusão de Donnan, exclusão estérica e adsorção (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; WEISS, 2004).

A Figura 4 ilustra o processo de separação em uma coluna de separação por exclusão iônica e a superfície da resina com seus grupos de ácido sulfônico ligados. Se a água pura é passada através da coluna de separação, um escudo de hidratação é formado em torno dos grupos de ácido sulfônico.

Figura 4: Representação esquemática de uma coluna de separação por exclusão iônica.



Fonte: WEISS, 2004. Adaptado pelo autor.

Nesse modelo de retenção, uma camada carregada negativamente, análoga à membrana de Donnan, caracteriza a interface entre o revestimento de hidratação, que é apenas permeável por compostos não dissociados, e a fase móvel. Os ácidos totalmente dissociados, tais como o ácido sulfúrico que atua como o eluente, não podem penetrar nesta camada devido à carga negativa do íon sulfato. Assim, esses íons são excluídos da fase estacionária e são caracterizados pelo volume de retenção chamado de volume de exclusão V_e . Por outro lado, moléculas de água neutras podem se difundir nos poros da resina e voltar para a fase móvel. O volume correspondente ao tempo de retenção da água é chamado de volume totalmente permeado V_p . Dependendo do pH do eluente, pode estar presente um ácido orgânico fraco (por exemplo, ácido acético) após a injeção na forma parcialmente não dissociada, a qual não está sujeita à exclusão de Donnan. Embora tanto o ácido acético como a água possam interagir com a fase estacionária, observa-se um volume de retenção para o ácido acético que é maior que o V_p . Esse fenômeno só pode ser explicado pela adsorção que ocorre na superfície da fase estacionária. O mecanismo de separação no caso dos ácidos monocarboxílicos alifáticos, portanto, é determinado pela exclusão e adsorção de Donnan. O tempo de retenção aumenta com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do ácido. Ao adicionar solventes orgânicos, tais como acetona, acetonitrila ou metanol, a retenção de ácidos monocarboxílicos alifáticos pode ser diminuída. Isso se deve a locais de adsorção sendo bloqueados por moléculas de solvente e a solubilidade no eluente sendo melhorada. Ácidos di e

tricarboxílicos, tais como ácido oxálico e ácido cítrico, respectivamente, eluem entre o volume de exclusão e o volume totalmente permeado. Além da exclusão de Donnan, o mecanismo de separação predominante é, neste caso, principalmente a exclusão estérica, ou seja, a retenção é determinada pelo tamanho da molécula da amostra. Em geral, as separações de ácidos orgânicos podem ser otimizadas alterando o pH, dado que o aumento do pH leva ao aumento da dissociação de ácidos e, conseqüentemente, ao aumento na retenção do soluto (MEYER, 2010; PITTMAN, E. D.; LEWAN, 1994; WEISS, 2004).

Reinsel *et al.* (1994) utilizou um cromatógrafo de íons Dionex AI-450 para estudar o coeficiente de partição de ácido acético, propiônico e butírico em um sistema petróleo/água. No estudo, um delineamento composto central de três variáveis foi utilizado para determinar os efeitos do pH, temperatura e concentração de ácido orgânico nos coeficientes de partição. Três níveis de cada variável foram utilizados no delineamento: temperaturas de 35, 55 e 75 °C; valores de pH de 4,0, 5,5 e 7,0; e altos, médios e baixos níveis de concentração de cada ácido. A alta concentração consistiu em 1000 mg L⁻¹ de ácido acético, 500 mg L⁻¹ de ácido propiônico e 100 mg L⁻¹ de ácido butírico; a concentração média foi de 550 mg L⁻¹ de ácido acético, 275 mg L⁻¹ de ácido propiônico e 55 mg L⁻¹ de ácido butírico; e a baixa concentração foi de 100 mg L⁻¹ de ácido acético, 50 mg L⁻¹ de ácido propiônico e 10 mg L⁻¹ de ácido butírico. Essas variáveis e seus níveis foram selecionados para representar as condições de um reservatório com base em dados reais fornecidos por patrocinadores da pesquisa. Portanto, a temperatura e a concentração de ácido foram pouco influentes nos coeficientes de partição para os ácidos acético, propiônico e butírico, enquanto o pH apresentou efeitos significativos. Nas condições normalmente esperadas em um reservatório de óleo (pH 5-7), a grande maioria dos ácidos (85% ou mais) estava dissolvida na fase aquosa. Porém, quando a condição do reservatório estava abaixo de pH 5, uma quantidade significativa de ácidos orgânicos estava dissolvida no óleo.

A avaliação dos tipos de cátions, bem como dos ácidos orgânicos de cadeia curta presentes no petróleo e sua quantificação, podem auxiliar na elucidação de diversos fenômenos, como processos corrosivos, incrustação nas torres de destilação, envenenamento de catalisadores e outros. Conhecer a concentração de cálcio, magnésio e estrôncio presente no petróleo contribui para entender os efeitos e interferências que ocorrem no número de acidez total (FERNANDES *et al.*, 2021).

Diante do exposto, a cromatografia de íons, por ser uma técnica versátil, aplicável a uma variedade de matrizes, surge como uma técnica analítica apropriada para a determinação de cátions e ácidos orgânicos em extrato aquoso obtido pelo método ASTM D6470 em amostras de petróleo brasileiro. Os principais desafios estão relacionados a correta validação das metodologias e estudo das figuras de mérito.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EQUIPAMENTOS

Para aquecimento e homogeneização das amostras foi utilizado o Banho Maria modelo SL 150/A (Solab, Brasil). A massa das amostras e do solvente foram medidas em balança analítica modelo Practum 224-10BR (Sartorius, Alemanha) com capacidade máxima de 220 g. Para secar as vidrarias usadas no processo foi utilizado a estufa de esterilização e secagem de circulação forçada 52 L, modelo OF-01E (Jeio Tech, Japão). Para remoção da água das amostras por centrifugação foi utilizado a centrífuga de bancada modelo SL-700 (Solab, Brasil) com rotação máxima de 6000 rpm. Para troca de calor no condensador do método ASTM D6470, foi utilizado o banho de aquecimento e refrigeração com termostato de imersão e faixa de temperatura de -25 °C a 100 °C, modelo Alpha RA 24 (Lauda, Alemanha).

Para as etapas de caracterização das amostras foram realizadas análises de determinação da quantidade de água pelo método de titulação Karl Fischer potenciométrico com titulador 836 Titrand (Metrohm, Suíça) equipado com um eletrodo de platina e modulo de agitação magnética modelo 803 Ti Stand (Metrohm, Suíça) que foi utilizado para a identificação do ponto final eletrométrico, densidade e grau API no densímetro modelo DMA 4500 M (Anton Paar, Áustria) com uma resolução de 0,00001 g cm⁻³ e faixa de temperatura de 0 a 100 °C e determinação do número de acidez total (NAT) com titulador potenciométrico, modelo 905 Titrand (Metrohm, Suíça) equipado com o eletrodo de vidro combinado para meio não aquoso, modelo LL Solvotrode (Metrohm, Suíça). O titulador potenciométrico, modelo 905 Titrand, também foi utilizado na determinação da salinidade total, porém com eletrodo indicador Ag Titrode.

Para análise de cátions e ácidos orgânicos no extrato aquoso foi utilizado o cromatógrafo de íons modelo 882 Compact IC Plus (Metrohm, Suíça) com amostrador automático modelo 919 IC Autosampler Plus (Metrohm, Suíça) com um detector condutivimétrico e uma célula de preparo de amostras diálise inline (Metrohm, Suíça). A separação dos cátions foi realizada em uma coluna Metrosep C 4 - 250/4.0 (4 × 250 mm, tamanho de partícula de 5 µm) e uma Metrosep C 4 Guard/4.0 (5 × 4 mm, tamanho de partícula de 5 µm) que foi usado para proteger a coluna analítica. A separação dos ácidos orgânicos de cadeia curta foi realizada com uma coluna

Metrosep Organic Acids – 250/7,8 (7,8 × 250 mm, tamanho de partícula de 9 µm) e uma Metrosep Organic Acids Guard/4,6 (50 × 4,6 mm, tamanho de partícula de 9 µm).

4.2 REAGENTES

Todos os reagentes usados neste estudo foram de grau analítico: biftalato de potássio (99,5%, Dinâmica, Brasil), hidróxido de potássio (KOH, 98%, Macron, USA), cloreto de lítio (LiCl, 99,0%, Acros Organics, Reino Unido), cloreto de sódio (NaCl, 99,5%, Sigma-Aldrich, Alemanha), cloreto de amônio (NH₄Cl, 99,5%, J.T. Baker, USA), cloreto de potássio (KCl, 99,5%, Sigma-Aldrich, Alemanha), cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O, 95,9%, J.T. Baker, USA), cloreto de cálcio dihidratado (CaCl₂.2H₂O, 99,0%, Sigma-Aldrich, Alemanha), cloreto de estrôncio hexahidratado (SrCl₂.6H₂O, 95,0%, J.T. Baker, USA), nitrato de bário (Ba(NO₃)₂, 99,0%, Acros Organics, Reino Unido), etanol (absolute for analysis, Merck, Alemanha), propan-2-ol (98,0%, J.T. Baker, USA), tolueno (99,5%, J.T. Baker, USA), acetona (99,5%, J.T. Baker, USA), ácido sulfúrico (95,9%, J.T. Baker, USA), ácido nítrico (70,0%, Anidrol, Brasil), ácido dipicolínico (DPA) (99%, Sigma-Aldrich, Alemanha), ácido fórmico (98%, Sigma-Aldrich, Alemanha), ácido acético (99,0%, Sigma-Aldrich, Alemanha), ácido propanoico (99,5%, Sigma-Aldrich, Alemanha), titulante comercial Karl Fischer Apura® Combi Titrant 5 (Merck, Alemanha).

Foram utilizados os materiais de referência certificados (CRM) de 1000 ± 5 mg kg⁻¹ ácido fórmico (*traceCERT*®, Sigma-Aldrich), 1000 ± 5 mg kg⁻¹ ácido acético (*traceCERT*®, Sigma-Aldrich), 1000 ± 5 mg kg⁻¹ ácido propanoico (*traceCERT*®, Sigma-Aldrich) e 10,00 ± 0,02 mg kg⁻¹ Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ (PRIMUS – Primary Multi-ion Standards, Sigma-Aldrich). Em todas as etapas foi utilizada água ultrapura Tipo I (18,2 MΩ cm) obtida com o equipamento Arium Comfort I (Sartorius, Alemanha).

4.3 MATERIAIS

Foram utilizadas diversas vidrarias, dentre elas: balão de extração de 500 mL conforme norma ASTM D6470, béqueres de 250 mL forma alta para o processo de extração, funil de vidro, erlenmeyer, bastões de vidro, entre outras. Também foram

utilizados termômetros de imersão parcial. Na limpeza de vidrarias utilizou-se querosene de uso geral.

4.4 AMOSTRAS

Neste trabalho foram usadas quinze amostras de petróleo cuja amostragem seguiu a norma ASTM D5854 (ASTM D5854-19A, 2019). As amostras foram homogeneizadas em banho maria à temperatura de 40 °C por 30 minutos e caracterizadas quanto a quantidade de água por titulação Karl Fischer potenciométrica, seguindo a norma ASTM D4377-00 (2011), a densidade foi determinada e o grau API foi calculado, seguindo a norma ASTM D5002-18e1, salinidade total, seguindo a norma ASTM D6470-99 (2020) e número de acidez total (NAT), seguindo a norma ASTM D664-96 (2018).

Para a determinação da densidade (grau API) é necessário que o petróleo esteja com a quantidade de água inferior a 1% m/m. Os petróleos com quantidade de água superior a 1% m/m seguiram para um procedimento de centrifugação que consistiu em aquecer o petróleo a 60 °C em um tubo de polipropileno com tampa de rosca com capacidade de 50 mL por 30 minutos e, em seguida, foi centrifugado por 1 hora a 3000 RPM. Após a centrifugação, o teor de água era determinado. Este procedimento foi repetido sucessivas vezes até obter quantidade de água inferior a 1% m/m. Na sequência, as amostras foram caracterizadas quanto à densidade (grau API), quantidade de água e NAT.

4.4.1 Caracterização das amostras

4.4.1.1 *Determinação da quantidade de água pelo método de titulação Karl Fischer potenciométrico*

A quantidade de água (% m/m) nas amostras de petróleo foi determinado por titulação potenciométrica de Karl Fisher (1 mL/5 mg H₂O, Merck), seguindo o método padrão ASTM E203 (ASTM E203-16, 2016). Uma mistura 3:1 de clorofórmio e metanol foi usada para dissolver uma massa de amostra previamente aquecida, que foi introduzida no copo de titulação com auxílio de uma seringa de 5 mL e, em seguida, esta solução foi titulada com o titulante comercial para titulação pelo método de Karl

Fischer no titulador automático equipado com um eletrodo de platina e módulo de agitação magnética que foi utilizado para a identificação do ponto final eletrométrico. Para a padronização do reagente de Karl Fischer, alíquotas de água ultrapura foram adicionadas ao sistema de solvente indicado. Essa caracterização foi realizada em triplicata.

4.4.1.2 *Determinação da densidade e cálculo do Grau API*

A determinação da densidade e cálculo do grau API das amostras de petróleo foi determinado de acordo com o método padrão da ASTM D5002 (ASTM D5002-19, 2019) usando o densímetro digital. Um volume de amostra de petróleo com concentração de água < 1,0 %m/m foi inserido, com o auxílio de uma seringa, no tubo de amostra do analisador no formato em “U”. A amostra foi estabilizada a uma temperatura dentro do equipamento, que foi mantida constante durante a determinação. O grau API foi calculado automaticamente pelo equipamento por meio da determinação da densidade das amostras. Os testes foram realizados em triplicata.

4.4.1.3 *Determinação da salinidade total*

A determinação da salinidade total das amostras de petróleo foi realizada de acordo com o método padrão ASTM D6470 (ASTM D6470-99, 2020). O método determina a extração dos sais presentes no óleo usando os solventes como tolueno (ou xileno), etanol (ou propan-2-ol), acetona e água, seguida de aquecimento em um sistema extrator. A massa de 40 g para cada petróleo foi solubilizada em 70 mL de tolueno. Após a solubilização, foi adicionado 25 mL de etanol, 15 mL acetona e 125 mL água, sendo os sais inorgânicos extraídos para a fase aquosa. A mistura foi mantida em repouso por 10 minutos para a separação das fases e, posteriormente, o extrato aquoso foi analisado por titulação potenciométrica utilizando o titulador automático para determinar a quantidade de cloretos totais, sendo o resultado reportado em termos de % m/m de NaCl. Essa caracterização foi realizada em triplicata.

4.4.1.4 *Determinação do número de acidez total (NAT)*

A determinação do NAT das amostras de petróleo foi realizada de acordo com o método padrão ASTM D664 (ASTM D664-18E2, 2018). Para tanto, foi utilizado o titulador potenciométrico, equipado com o eletrodo de vidro combinado para meio não aquoso. Uma alíquota da amostra de petróleo foi dissolvida em 60 mL de uma solução

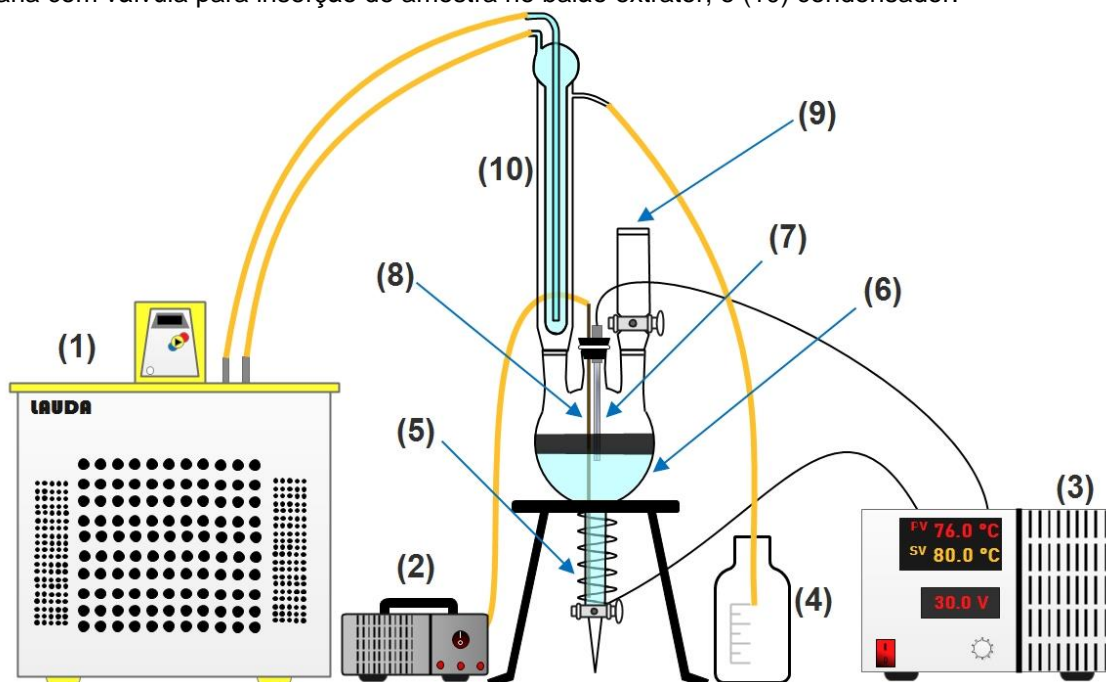
composta por 50% v/v de tolueno, 49,5% v/v de propan-2-ol e 0,5% v/v de água ultrapura. Em seguida, a amostra de petróleo foi titulada com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de potássio em propan-2-ol. A solução alcoólica de KOH, usada como titulante, foi preparada através da dissolução de KOH em propan-2-ol e a padronização desta solução foi feita por meio da dissolução biftalato de potássio em água ultrapura.

4.5 PROCEDIMENTO

4.5.1 Obtenção de extrato aquoso pelo método ASTM D6470 para determinação de cátions e ácidos orgânicos de cadeia curta

O método ASTM D6470 foi aplicado na determinação da salinidade total das amostras de petróleo (ASTM D6470-99, 2020). Esse método consiste em uma extração líquido-líquido formada por fase oleosa e fase aquosa, conforme apresenta a Figura 5. O contato entre estas fases é favorecido por sistema de aquecimento da fase aquosa que, ao entrar em ebulição, promove uma agitação no balão de extração, auxiliando a migração dos sais inorgânicos para a fase aquosa. O sistema de aquecimento é constituído por uma resistência em fio de níquel cromo (Figura 5-5) que envolve o balão extrator, sendo a taxa de aquecimento controlada por um dispositivo responsável por variar a tensão aplicada a resistência (Figura 5-3). O método ASTM D6470 utiliza um balão extrator de 02 vias, o que prejudica a inserção no interior do balão do tubo capilar de cobre para fluxo de ar e de Pt100 para o controle de temperatura. Diante disso, o balão de extração foi adaptado para 3 vias (Figura 5-6).

Figura 5: Representação do método ASTM D6470 implementado para obtenção dos extratos aquosos. No esquema é apresentado (1) banho termostático com circulação mantido em 5 °C; (2) mini compressor de ar comprimido; (3) reostato para controle da temperatura m 80 °C e controle da tensão de entrada no fio de níquel-cromo; (4) recipiente para coleta de amostra em caso de projeção; (5) fio de níquel-cromo (NiCr-80/20) com espessura de 0,4 mm; (6) balão de extração 500 mL adaptado com 3 vias para entrada de Pt100 e fluxo de ar; (7) Pt100 para controle de temperatura durante o procedimento de extração; (8) Tubo capilar de cobre com diâmetro interno de 1mm para fluxo de ar; (9) vidraria com válvula para inserção de amostra no balão extrator; e (10) condensador.



Na implantação do método ASTM D6470 foi realizado o controle do branco do método. Para obtenção do branco, adicionou ao balão extrator 70 mL de tolueno, 25 mL de etanol e 15 mL de acetona e levou a mistura a ebulição por 2 minutos. Na sequência, adicionou-se 125 mL de água e novamente levou a mistura a ebulição por mais 15 minutos. Após cessar a ebulição, o extrato aquoso do branco foi coletado, passando por um papel filtro Whatman® 41. A análise do extrato aquoso foi conduzida por titulação potenciométrica com solução titulante AgNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo indicador Ag Titrode. Para a titulação, foi adicionado em um béquer 50 mL do extrato aquoso do branco, 0,5 g de nitrato de bário, 10 mL de uma solução NaCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e 90 mL de acetona. O volume de titulante consumido foi utilizado como critério de controle e para o cálculo do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ). O LD e LQ do método ASTM D6470 foi de 0,0021 e 0,0025% m/m NaCl , respectivamente.

Estudos realizados sem amostra de petróleo (branco do método), identificaram que a temperatura mantida em 80 °C e a tensão fornecida a resistência em 30,0 V, reduziram

as ocorrências de projeção no método. A temperatura foi controlada por um controlador PID e uso de um termorresistor Pt100 (Figura 5-7). Além disso, conforme indicação da própria norma ASTM D6470, foi implementado um fluxo suave de ar no interior do balão de extração. Isso foi feito passando um tubo de cobre (Figura 5-8) pelo balão de extração de forma que a extremidade inferior do tubo alcance o fundo do balão e a extremidade superior passasse por um orifício em uma rolha de borracha e o fluxo de ar controlado por um mini compressor (Figura 5-2). Esse sistema contribuiu para reduzir o superaquecimento na parte inferior do balão de extração e, conseqüentemente, reduziu as projeções de amostra de petróleo.

4.5.2 Análise de cátions no extrato aquoso por cromatografia de íons (IC)

Para análise de cátions no extrato aquoso, utilizou-se o cromatógrafo de íons modelo 882 Compact IC Plus e acessórios (METROHM AG, 2012). A separação dos cátions foi realizada com uma coluna Metrosep C 4 - 250/4,0 e uma Metrosep C 4 Guard/4,0 que foi usado para proteger a coluna analítica (METROHM AG, 2017). A eluição dos cátions foi realizada em modo isocrático. Inicialmente, foi estudado a melhor composição do eluente que apresentasse tempos de retenção e resolução dos picos adequados. As composições de eluente estudadas foram: (1) 1,7 mmol L⁻¹ HNO₃ / 0,7 mmol L⁻¹ DPA; (2) 2,5 mmol L⁻¹ HNO₃ / 0,7 mmol L⁻¹ DPA; (3) 2,5 mmol L⁻¹ HNO₃; (4) 3,0 mmol L⁻¹ HNO₃; (5) 4,0 mmol L⁻¹ HNO₃; e (6) 5,0 mmol L⁻¹ HNO₃. O eluente foi avaliado por meio da inserção no sistema de uma solução padrão contendo os cátions lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário.

Para a análise de extratos aquosos obtidos no método ASTM D6470, foi necessário filtrar o extrato utilizando um filtro de seringa de polipropileno com membrana de 0,22 µm. O volume necessário para o preparo de amostra foi de 10 mL e, após a diálise (membrana de acetato de celulose de 0,20 µm) o volume inserido no loop de amostragem foi de 20 µL. A temperatura não foi controlada durante as análises de cátions. Os sinais de condutividade foram medidos com a célula detector de condutividade. Os cromatogramas foram registrados usando o software Magic NET, versão 3.3, fornecido pela Metrohm.

4.5.3 Análise de ácidos orgânicos de cadeia curta por cromatografia de íons (IC)

Para análise de AOCC no extrato aquoso, também foi utilizado o cromatógrafo de íons modelo 882 Compact IC Plus e acessórios (METROHM AG, 2012). A separação dos ácidos orgânicos de cadeia curta foi realizada com uma coluna Metrosep Organic Acids – 250/7,8 e uma Metrosep Organic Acids Guard/4,6. A eluição foi realizada em modo isocrático sendo estudado quatro composições de eluente: (1) 0,5 mmol L⁻¹ H₂SO₄; (2) 0,5 mmol L⁻¹ H₂SO₄ + 5% v/v acetona; (3) 0,5 mmol L⁻¹ H₂SO₄ + 10% v/v acetona; e (4) 0,5 mmol L⁻¹ H₂SO₄ + 15% v/v acetona. Os eluentes foram avaliados quanto ao tempo de retenção e a resolução dos picos por meio da inserção de uma solução padrão contendo os ácidos fórmico, acético e propanoico. Para reduzir a condutividade de fundo do eluente para ácidos orgânicos, foi empregado um supressor químico com solução regenerante de 20,0 mmol L⁻¹ de cloreto de lítio. O método foi implantado nas condições padrões de operação da coluna, sendo a pressão máxima de 7 MPa e o fluxo máximo do eluente de 0,6 mL min⁻¹. Segundo o fabricante, essa coluna abrange a faixa de pH de 1 a 13 (METROHM AG, 2017).

O extrato aquoso utilizado para análise dos ácidos, assim como dos cátions, também foi submetido a filtração com um filtro de seringa de polipropileno com membrana de 0,22 µm e célula de diálise com membrana de acetato de celulose de 0,20 µm.

4.5.4 Avaliação da metodologia utilizada na cromatografia de íons para determinação de cátions e ácidos orgânicos de cadeia curta

Para avaliar a metodologia utilizada na cromatografia de íons e com o objetivo de avaliar o efeito matriz causado pela composição do extrato aquoso, foi realizada uma curva analítica por padronização externa e uma curva analítica matrizada. Foram estudadas a resolução dos picos, linearidade, exatidão, repetibilidade, precisão intermediária, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e efeito matriz.

4.5.4.1 Resolução

A resolução dos picos foi calculada seguindo a fórmula proposta pela USP, conforme equação (5) (UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION (USP), 2008).

$$R = 2x \left(\frac{t_1 - t_2}{W_1 - W_2} \right) \quad (5)$$

Em que t_1 e t_2 são os tempos de retenção de dois componentes e W_1 e W_2 são as larguras correspondentes as bases dos picos. Para o cálculo da resolução, foram injetadas no cromatógrafo de íons soluções padrão contendo 10 mg kg⁻¹ de cada analito.

4.5.4.2 *Curva analítica*

A curva analítica para padronização externa foi construída com sete soluções padrões nas concentrações de 0,25, 0,50, 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 mg kg⁻¹ de cátions (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário) e AOCC (fórmico, acético e propanoico). As soluções padrão para padronização externa foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque e o volume completado com água ultrapura. As soluções foram preparadas diariamente e analisadas em triplicata durante três dias consecutivos.

Para a investigação da influência do efeito matriz e possíveis interferentes, a curva analítica matrizada foi construída com sete soluções padrões nas concentrações de 0,25, 0,50, 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 mg kg⁻¹ de cátions (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário) e AOCC (fórmico, acético e propanoico). Na calibração por curva matrizada, foram diluídas com o branco da norma ASTM D6470 (80% v/v água e 20% v/v mistura de etanol e acetona). As soluções foram preparadas diariamente e analisadas em triplicata durante três dias consecutivos.

4.5.4.3 *Linearidade*

A linearidade é um parâmetro de validação de métodos recomendado pelos principais órgãos regulamentadores, como a *US Pharmacopeial Convention* (USP) (UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION (USP), 2013) e a *International Conference on Harmonization* (ICH) (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION (ICH), 1996). A linearidade foi estudada através do teste de linearidade de Mandel (FUNK; DAMMANN; DONNEVERT, 2006). Este método é aplicado comparando o desvio padrão residual calculado para o ajuste linear (s_{y1}) e o desvio padrão residual calculado para o ajuste quadrático (s_{y2}). A diferença entre as somas quadráticas dos dois ajustes (DS^2) é calculado pela Equação (6) e o valor teste (TV) pela Equação (7).

$$DS^2 = (N - 2)s_{y1} - (N - 3)s_{y2} \quad (6)$$

$$TV = \frac{DS^2}{s_{y2}} \quad (7)$$

Em que N é o número de padrões de calibração utilizados na construção da curva analítica. O TV é avaliado através de um teste F ($f_1 = 1$; $f_2 = N - 3$) para um intervalo de confiança de 95%. Se $TV \leq F$, significa que o ajuste linear é o mais adequado, caso contrário, o ajuste quadrático é o mais adequado. O teste de linearidade foi aplicado tanto para a calibração por padronização externa quanto para a curva matrizada.

4.5.4.4 *Exatidão*

A exatidão foi avaliada através da adição de soluções padrão em concentrações baixa, média e alta (0,75, 4,5 e 9,0 mg kg⁻¹) da curva analítica no branco da amostra. As amostras foram analisadas seis vezes para cada concentração e o resultado foi reportado em termos de recuperação dividindo a concentração observada pela concentração teórica.

4.5.4.5 *Repetibilidade e precisão intermediária*

A repetibilidade (precisão intra-dia) e a precisão intermediária (precisão inter-dia) foram avaliadas através da adição de soluções padrão, em concentrações baixa, média e alta (0,75, 4,5 e 9,0 mg kg⁻¹) da curva analítica no branco da amostra. Para a repetibilidade, as soluções foram analisadas em triplicata em um dia, enquanto para o teste inter-dia as soluções foram avaliadas em triplicata por cinco dias. As variações das áreas foram tomadas como medidas de precisão e expressas como desvio padrão relativo (% DPR).

4.5.4.6 *Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)*

O LD e LQ foram estimados usando os parâmetros da curva analítica, conforme normativas da ICH (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION (ICH), 1996). O cálculo de LD foi realizado multiplicando-se por 3,3 a razão entre desvio padrão da resposta dos pontos de calibração (s_y) e o coeficiente angular da curva analítica (S). Semelhantemente, o cálculo de LQ foi realizado multiplicando-se por 10

a razão entre desvio padrão residual da resposta (s) e o coeficiente angular da curva analítica (S).

4.5.4.7 Efeito matriz

O efeito matriz foi avaliado através da construção de seis curvas analíticas diárias durante três dias consecutivos, sendo três curvas para a padronização externa e três para a curva matrizada. O efeito matriz foi avaliado através do aumento ou supressão de sinal, conforme a Equação (8), sendo S_m o coeficiente angular da curva analítica na matriz e S_s é o coeficiente angular da curva analítica no solvente, neste caso, a água (ECONOMOU *et al.*, 2009).

$$C (\%) = 100 \times \left(1 - \frac{S_m}{S_s} \right) \quad (8)$$

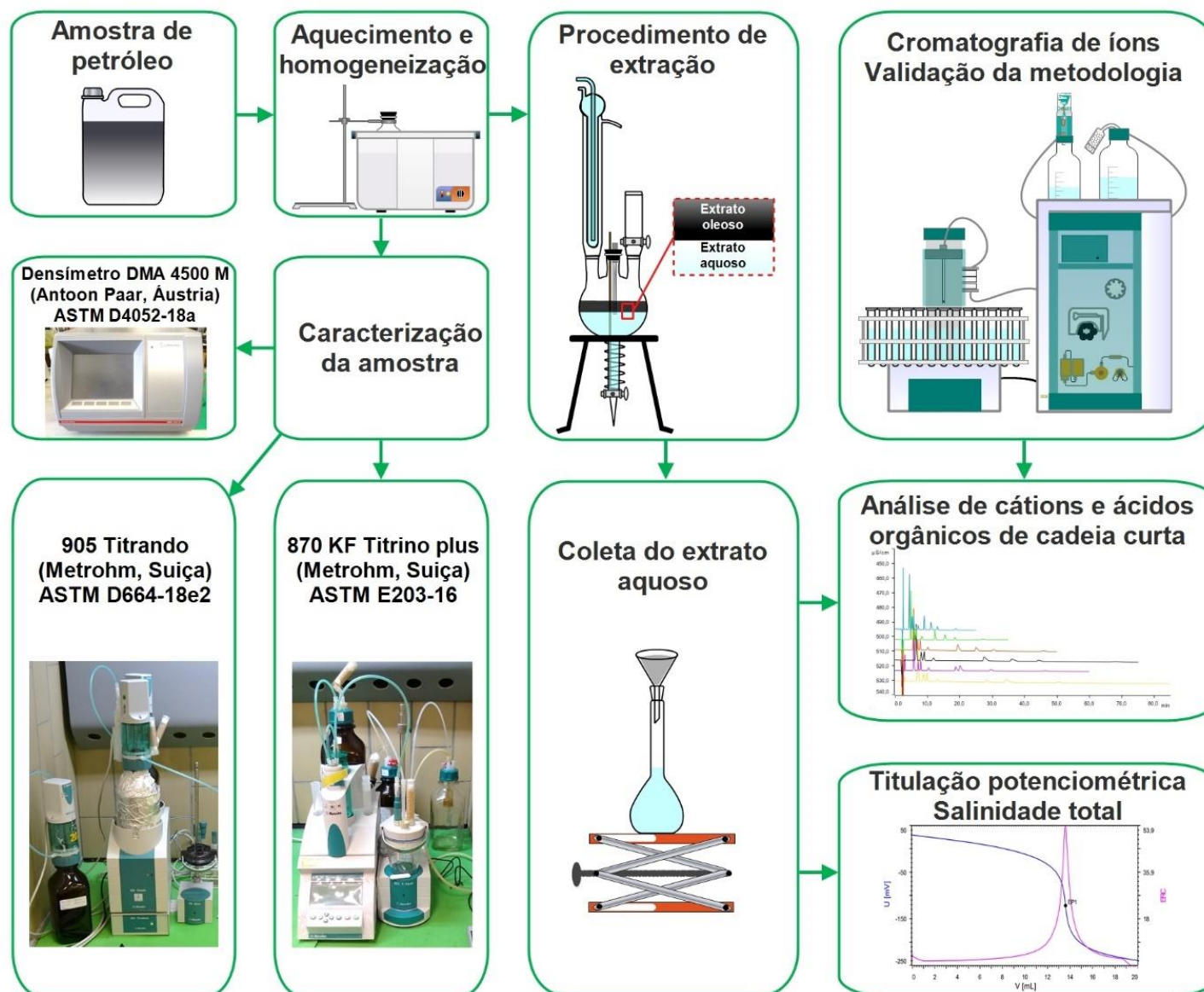
As curvas analíticas matrizadas foram avaliadas quanto ao tempo de retenção (t_R) dos analitos, desvio padrão relativo (% DPR) para o tempo de retenção, DPR (%) da área dos picos, sensibilidade e assimetria. O DPR para o tempo de retenção foi avaliado com base em seis leituras ($N = 6$) de uma solução padrão para cátions e ácidos orgânicos, o DPR (%) da área foi calculado a partir dos resíduos das áreas da curva analítica e a sensibilidade foi estimada pelos coeficientes angulares das curvas analíticas. Para determinar a assimetria, foi realizada seis leituras ($N = 6$) de uma solução padrão contendo 10 mg kg^{-1} de analito e aplicado a Equação (9) (UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION (USP), 2008).

$$\text{Assimetria} = \frac{W_{0.05}}{2 \times f_{0.05}} \quad (9)$$

Em que $W_{0.05}$ é a largura do pico do analito a 5% da altura do pico e $f_{0.05}$ é a meia largura do pico a 5% da altura do pico medida até a linha traçada verticalmente do início até o topo do pico.

Na Figura 6 é apresentado um fluxograma das etapas aplicadas neste trabalho, desde o recebimento da amostra de petróleo e caracterização até a análise de cátions e ácidos orgânicos por cromatografia de íons.

Figura 6: Fluxograma representativo do procedimento utilizado para análises de cátions e ácidos orgânicos por cromatografia de íons.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

As amostras de petróleo foram caracterizadas quanto a densidade, grau API, número de acidez total (NAT), salinidade e quantidade de água, conforme apresentado na Tabela 1. As amostras utilizadas neste trabalho são petróleos classificados como pesados, médios e leves, com grau API variando de 13,2 a 38,3 (SPEIGHT, 2020). Os petróleos Alpha, Beta e Gamma apresentaram valores de NAT inferior a $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ e salinidade de até 0,0252% m/m NaCl. Alpha apresentou salinidade abaixo do limite de quantificação do método ASTM D6470. Por outro lado, os petróleos Delta, Epsilon, Zeta, Eta e Nu apresentam valores de NAT entre 0,5 a $1,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$ e apresentaram salinidade variando de 0,0035 até 0,1644% m/m NaCl. Por fim, petróleos como o Iota, Kappa, Lambda, Mu, Xi e Omicron apresentam valores de NAT superior a $1,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$ e salinidade na faixa de 0,0066 a 1,3605% m/m NaCl. De acordo com a literatura, petróleos com NAT superior a $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ já são associados a processos corrosivos e com NAT superior a 1,0 são considerados ácidos (FERNANDES *et al.*, 2021; SPEIGHT, 2014a; SZKLO *et al.*, 2006). Observa-se na Tabela 1 que os petróleos classificados como ácidos são predominantemente pesados ou que possuem maiores concentrações de salinidade.

Tabela 1: Caracterização físico-química das amostras de petróleo.

Petróleo	Grau API	Densidade a 30 °C	NAT	Salinidade	Quantidade de água
		g mL ⁻¹	mg KOH g ⁻¹	% m/m NaCl	% m/m
	ASTM D5002-19	ASTM D5002-19	ASTM D664-18e2	ASTM D6470-99	ASTM E203-16
Alpha	38,3	0,821	0,09 ± 0,01	<0,0025*	0,08 ± 0,01
Beta	31,0	0,860	0,35 ± 0,01	0,025 ± 0,001	0,43 ± 0,01
Gamma	28,5	0,873	0,42 ± 0,00	0,025 ± 0,001	0,15 ± 0,01
Delta	27,9	0,876	0,80 ± 0,05	0,139 ± 0,001	0,76 ± 0,01
Epsilon	27,7	0,878	0,68 ± 0,00	0,083 ± 0,001	0,53 ± 0,01
Zeta	27,6	0,878	0,61 ± 0,00	0,023 ± 0,002	0,64 ± 0,01
Eta	27,3	0,880	0,49 ± 0,02	0,158 ± 0,001	0,57 ± 0,01
Theta	26,5	0,885	0,53 ± 0,01	0,164 ± 0,015	0,66 ± 0,02
Iota	26,1	0,887	1,34 ± 0,00	0,21 ± 0,01	1,03 ± 0,01
Kappa	25,7	0,889	1,80 ± 0,08	0,75 ± 0,04	4,41 ± 0,19
Lambda	24,1	0,899	2,53 ± 0,07	1,36 ± 0,02	7,26 ± 0,26
Mu	22,3	0,906	1,08 ± 0,02	0,043 ± 0,004	0,35 ± 0,01
Nu	21,0	0,917	0,78 ± 0,00	0,003 ± 0,001	0,03 ± 0,00
Xi	16,7	0,944	2,39 ± 0,05	0,003 ± 0,001	0,37 ± 0,02
Omicron	13,2	0,968	2,05 ± 0,09	0,006 ± 0,001	0,62 ± 0,07

*Limite de quantificação (LQ) – Salinidade ASTM D6470: 0,0025% m/m NaCl.

Outra importante caracterização é a quantidade de água, uma vez que é aplicada na determinação da salinidade pela norma ASTM D6470 pois influencia no cálculo de salinidade. A quantidade de água também é importante para a caracterização do grau API tendo em vista que as amostras de petróleos com quantidade de água superior a 1% m/m foram previamente desidratadas para determinação do grau API. Os petróleos Kappa e Lambda foram os únicos petróleos que apresentaram teor de água superior a 1,0% m/m, 4,41 e 7,26% m/m, respectivamente.

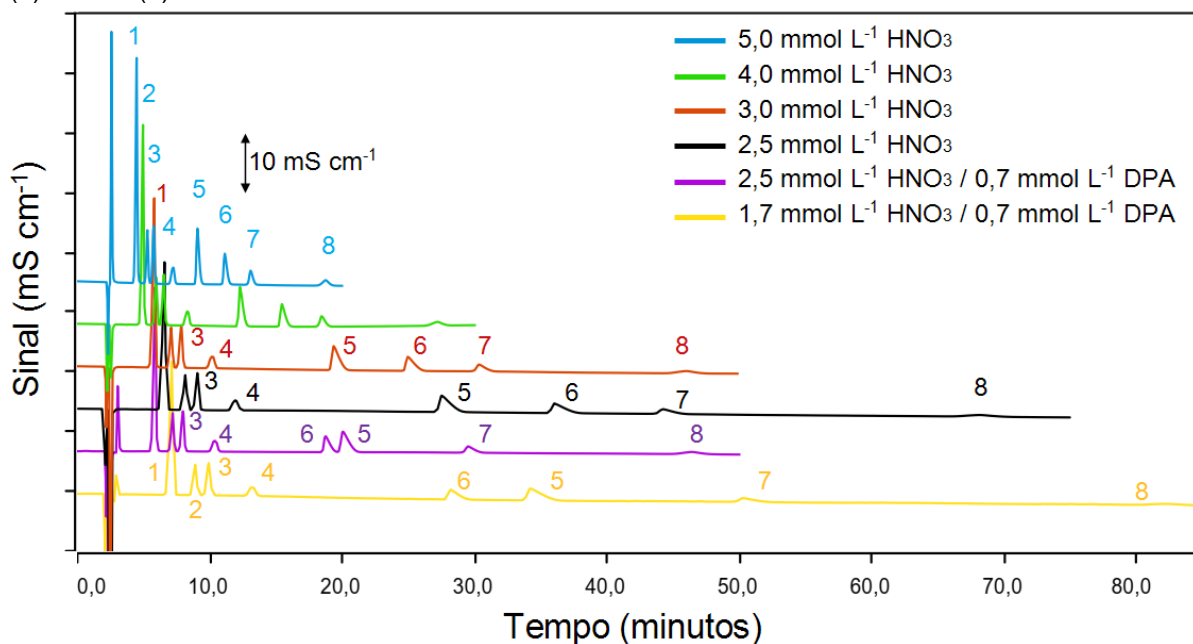
5.2 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA NA CROMATOGRAFIA DE ÍONS

5.2.1 Avaliação da composição do eluente

5.2.1.1 *Análise de cátions*

A escolha do eluente é um parâmetro fundamental em sistemas cromatográficos. Alguns. O objetivo do estudo da composição do eluente para cátions (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário) foi reduzir o tempo de retenção dos elementos e, conseqüentemente, reduzir o tempo total de análise de análise sem, com isso, prejudicar a qualidade da análise e a boa resolução de separação dos picos. Para determinação de cátions, a Metrohm, fabricante da coluna Metrosep C 4 - 250/4,0, recomenda o eluente padrão composto por $1,7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ e $0,7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ DPA}$ (METROHM AG, 2017). Porém, buscando melhores condições para a metodologia proposta, foi estudada a variação da concentração de ácido nítrico e ácido dipicolínico. Os parâmetros utilizados para avaliar a composição do eluente foram o tempo de retenção e a resolução de separação dos picos. Na Figura 7 é apresentado um cromatograma típico de cátions para as diferentes composições de eluente utilizados.

Figura 7: Cromatogramas típicos em diferentes composições de eluente para solução padrão de cátions contendo 10 mg kg^{-1} de lítio (1), sódio (2), amônio (3), potássio (4), magnésio (5), cálcio (6), estrôncio (7) e bário (8).



A análise da Figura 7 mostra que para o eluente padrão composto por $1,7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ e $0,7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ DPA}$ foi necessária uma corrida de 85 minutos para garantir a eluição de todos os cátions (METROHM AG, 2017). Isso demonstra a necessidade de otimização da composição do eluente uma vez que esse tempo para uma única análise tornaria o método oneroso. Com o aumento da concentração de ácido nítrico e a remoção do ácido dipicolínico, observou-se uma redução no tempo de corrida para 20 minutos quando aplicado $5,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HNO}_3$. Para os eluentes somente com HNO_3 , a ordem de eluição seguiu da menor para maior carga (+1 para +2), seguido do menor para o maior raio iônico. Outro ponto observado foi que na presença de ácido dipicolínico, o cálcio eluiu antes do magnésio. Uma possível explicação para esse fato seria a complexação dos íons de cálcio com ácido dipicolínico serem mais estáveis do que com os íons de magnésio, interagindo com menor intensidade com a fase estacionária de resina catiônica de grupos carboxila e eluindo com menor tempo quando comparado com os íons de magnésio (NESTERENKO *et al.*, 2011). A comparação do tempo de retenção dos analitos nos diferentes eluentes para lítio, sódio, amônio e potássio apresentou DPR entre 17,0% e 21,5%, magnésio de 45,8%, cálcio de 40,6%, estrôncio e bário com os maiores DPR, sendo de 46,3% e 49,8%, respectivamente. De acordo com esses resultados, o eluente escolhido para a análise de cátions foi $4,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ por apresentar um tempo de corrida de 30 minutos e com boa resolução de separação dos picos. A linha

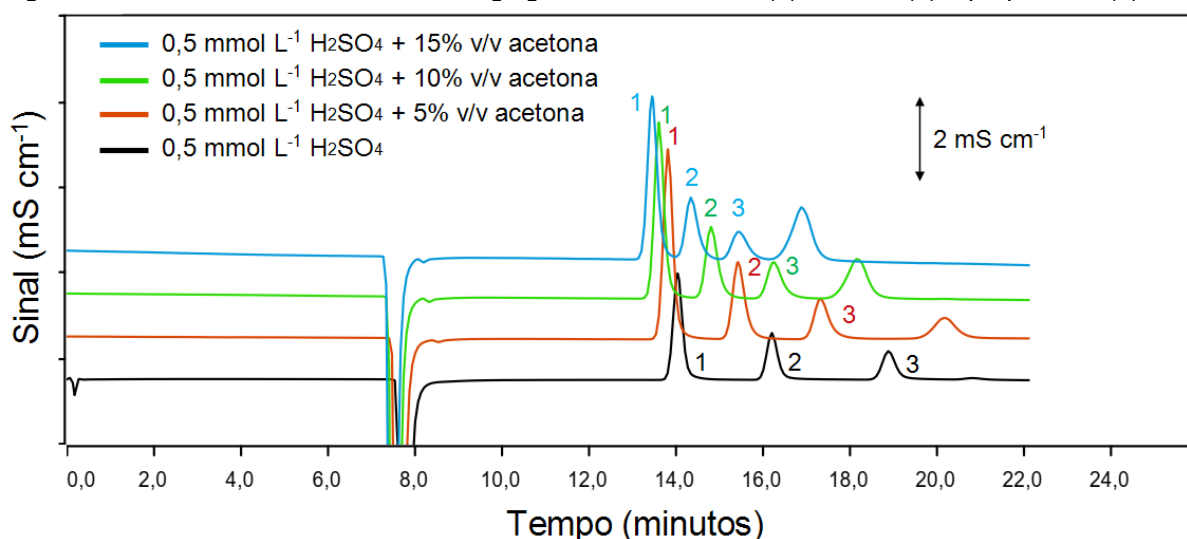
de base estabilizou-se em cerca de $900 \mu\text{S cm}^{-1}$ e o fluxo da fase móvel foi de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ com pressão de operação igual a $11,0 \text{ MPa}$. Sob essas condições, os cátions lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário eluíram em 4,96; 5,95; 6,52; 8,33; 12,29; 15,44; 18,45 e 27,18 minutos, respectivamente.

5.2.1.2 *Análise de ácidos orgânicos de cadeia curta*

É descrito na literatura o uso de acetona como modificador orgânico de eluentes na análise de íons. Alguns autores aplicaram acetona em diferentes concentrações (0 a 7,5% v/v) com eluente composto de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio para investigar o comportamento de retenção de íons sulfito em amostras de vinho (YOSHIKAWA; UEKUSA; SAKURAGAWA, 2015).

Neste trabalho, o efeito da acetona em diferentes concentrações de acetona (0 a 15% v/v) foi avaliado como modificador orgânico do eluente composto por ácido sulfúrico na concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ para análise de AOCC (ácido fórmico, acético e propanoico). Os parâmetros utilizados para avaliar a composição do eluente foram o tempo de retenção e a resolução de separação dos picos. Na Figura 8 é apresentado um cromatograma típico de ácidos orgânicos para as diferentes composições de eluente usados neste estudo.

Figura 8: Cromatogramas típicos em diferentes composições de eluente para solução padrão de ácidos orgânicos de cadeia curta contendo 10 mg kg^{-1} de ácido fórmico (1), acético (2) e propanoico (3).



Na Figura 8, observa-se que com o aumento da concentração de acetona no eluente, tem-se uma redução no tempo total de corrida e o aparecimento com mais nitidez do pico de interferente relacionado a presença de carbonatos, além da perda de

resolução dos picos a partir de 5% v/v de acetona. A presença de acetona no eluente também influenciou na pressão de operação sendo de 4,0; 5,0; 5,5 e 6,0 MPa para 0, 5, 10 e 15% v/v de acetona, respectivamente.

Nesse contexto, o eluente escolhido para a análise foi o eluente composto apenas por 0,5 mmol L⁻¹ H₂SO₄ com tempo de corrida de 22 minutos e com melhor resolução dos picos, além de trabalhar com cerca de 60% da pressão de operação máxima da coluna. A linha de base estabilizou-se em cerca de 95 µS cm⁻¹ e o fluxo da fase móvel foi de 0,5 mL min⁻¹. Sob essas condições, os ácidos fórmico, acético e propanoico eluíram em 14,07; 16,25 e 18,95 minutos, respectivamente.

A aplicação dos fenômenos de separação por exclusão por efeito esférico e por adsorção para determinação de ácidos orgânicos de cadeia curta consistiu essencialmente na determinação de ácidos orgânicos fracos na presença de um ácido totalmente dissociado. A ordem de eluição seguiu do ácido mais forte para o mais fraco. O pK_a dos ácidos fórmico, acético e propanoico é, respectivamente, 3,75; 4,76 e 4,87 (THERON; LUES, 2010).

5.2.2 Avaliação do efeito matriz

O efeito matriz pode ser entendido como a influência no sinal analítico causado pelos componentes da matriz coeluyente (ECONOMOU *et al.*, 2009; RIBANI *et al.*, 2004). Esse efeito tem sido estudado como uma fonte de erro uma vez que os componentes da matriz coeluyentes não detectados podem afetar a validação do método cromatográfico interferindo na análise quantitativa dos analitos (ECONOMOU *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2012).

O efeito matriz foi avaliado mediante aumento ou supressão do sinal analítico C (%) e com o auxílio da análise estatística conduzida por meio de análise de variância (ANOVA) de fator único. Os resultados de C (%) mostram que as curvas analíticas com efeito matriz sofreram uma supressão ou aumento de sinal na faixa de -6,6% para o ácido propanoico até +2,3% para o potássio. Sódio, amônio e bário apresentaram uma variação menor que 1,0%, ácido fórmico e acético ficaram entre -3,0% e -4,0%, lítio com -4,9% e magnésio com -5,4%. De acordo com ECONOMOU *et al.* (2009), os efeitos da matriz são considerados baixos quando os resultados de supressão ou

aprimoramento de sinal estão na faixa de -20,0% a +20,0%. Neste estudo, os baixos efeitos da matriz podem ser explicados pela composição do extrato obtido pela norma ASTM D6470 que é composto predominantemente por água, seguindo por etanol e acetona em menores proporções. De acordo com a norma ASTM D6470, o volume de extrato total coletado é de 158 mL, sendo que pelo menos 125 mL são de água adicionada ao processo de extração, ou seja, cerca de 80,0% v/v do extrato é composto por água e os 20% v/v são advindos da mistura de acetona e etanol que ficam particionados entre o extrato aquoso e o extrato oleoso. Entende-se que os 20% v/v correspondente a etanol e acetona mantiveram o efeito matriz em uma faixa de baixa interferência. Para investigar se há diferença estatística entre a curva analítica por calibração externa e a curva analítica matrizada, foi aplicado teste ANOVA. A análise estatística identificou que os coeficientes angulares de ambas calibrações para lítio ($F = 8,3136$; valor- $p = 0,0448$), potássio ($F = 15,8724$; valor- $p = 0,0163$), magnésio ($F = 9,5795$; valor- $p = 0,0364$), ácido fórmico ($F = 32,4752$; valor- $p = 0,0047$) e ácido acético ($F = 9,4554$; valor- $p = 0,0371$) foram estatisticamente diferentes para um intervalo de confiança de 95%. Sódio ($F = 0,9119$; valor- $p = 0,3937$), amônio ($F = 0,0011$; valor- $p = 0,9750$), cálcio ($F = 2,1243$; valor- $p = 0,2187$), estrôncio ($F = 3,9366$; valor- $p = 0,1182$), bário ($F = 0,2928$; valor- $p = 0,6171$) e ácido propanoico ($F = 5,3633$; valor- $p = 0,0815$) não apresentaram diferença estatística para um intervalo de confiança de 95%. Para validação do método, foi mantida as curvas analíticas matrizadas para assegurar a confiabilidade das análises apresentadas.

Figura 9: Curvas analíticas matrizadas para cátions. As curvas foram preparadas durante três dias consecutivos com sete padrões preparados diariamente variando de 0,25 a 10,0 mg kg⁻¹.

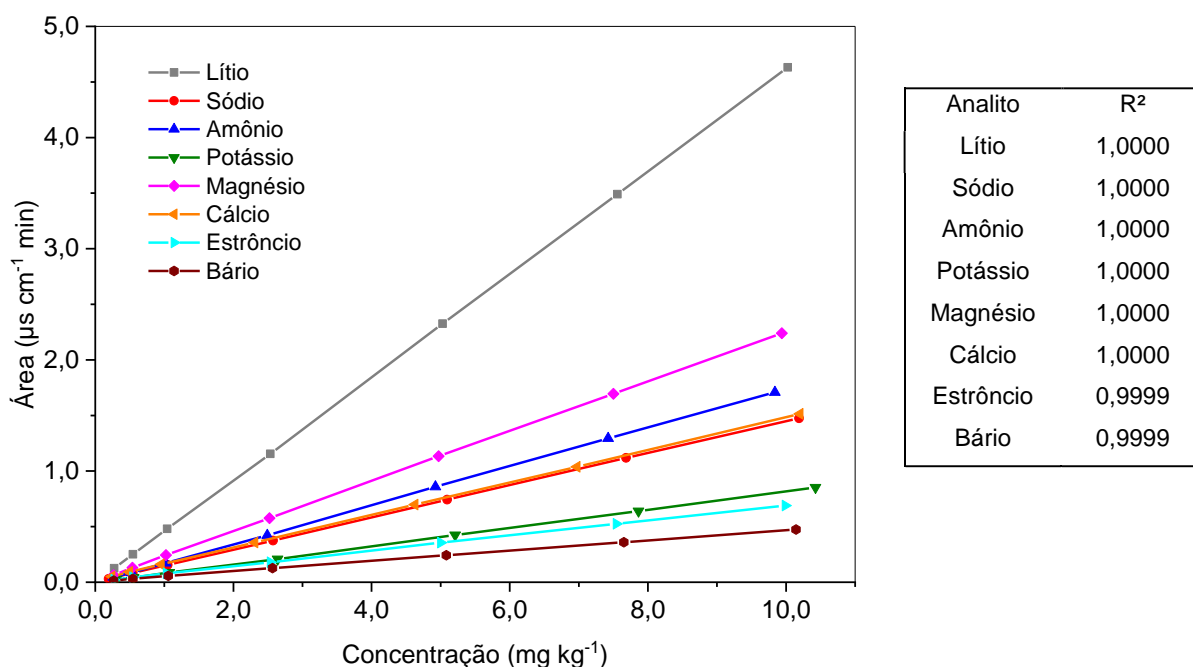
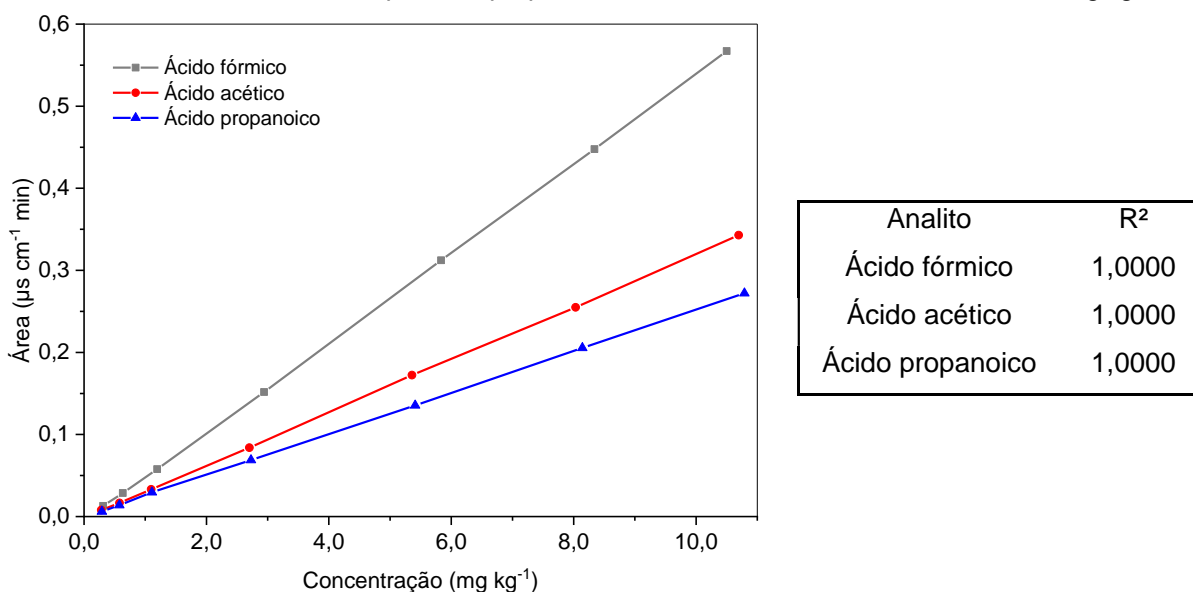


Figura 10: Curvas analíticas matrizadas para ácidos orgânicos. As curvas foram preparadas durante três dias consecutivos com sete padrões preparados diariamente variando de 0,25 a 10,0 mg kg⁻¹.



Na Tabela 2, são apresentados os parâmetros das curvas analíticas matrizadas. Esses parâmetros podem ser classificados como parâmetros de conformidade do sistema e são usados para demonstrar que o sistema cromatográfico está adequado a finalidade pretendida (MUTTON *et al.*, 2011). Os DPR para os tempos de retenção foram inferiores a 1% e os DPR para os resíduos das áreas das curvas analíticas foram inferiores a 2%, a assimetria ficou entre 0,86 a 1,20 e a resolução foi superior a 2 para todos os analitos. A assimetria é um indicativo da forma de um pico e quanto

mais próximo de 1,0, mais próximo da forma ideal encontra-se o pico, semelhante a uma curva gaussiana (VAZ *et al.*, 2016). As mudanças na força do pico ou no tempo de retenção podem indicar contratempos desagradáveis como queda de pressão ou fluxo ocasionado por vazamentos, compressão do leito da coluna ou, ainda, equilíbrio incompleto da linha de fundo (MUTTON *et al.*, 2011). A resolução é um ótimo parâmetro para avaliar a qualidade de uma separação cromatográfica. Através de otimizações é possível definir valores de resolução padrão para cada método e, quando esse valor não for mais alcançado, é um indicativo de que a coluna está deteriorada e deve ser substituída (MUTTON *et al.*, 2011).

Os limites de detecção (LD) variaram em uma faixa estreita de 0,05 a 0,10 mg kg⁻¹, enquanto os limites de quantificação (LQ) foram de 0,15 a 0,31 mg kg⁻¹. Esses valores atendem ao objetivo proposto pelo trabalho.

Tabela 2: Parâmetros das curvas analíticas matrizadas para cátions, utilizando como eluente 4,0 mmol L⁻¹ HNO₃, e ácidos orgânicos, utilizando como eluente 0,5 mmol L⁻¹ H₂SO₄. Na tabela, os símbolos representam tempo de retenção (t_R), desvio padrão relativo (DPR), coeficiente de determinação (R²), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

Analito	t _R	t _R DPR	Assimetria	Sensibilidade	Área DPR	R ²	Resolução	LD	LQ
	min	%			%			mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
Lítio	4,96	0,07	1,00	0,4624	0,39	1,0000	3,81	0,05	0,15
Sódio	5,95	0,03	0,91	0,1447	0,49	1,0000	2,05	0,06	0,19
Amônio	6,52	0,03	0,90	0,1744	0,83	1,0000	4,89	0,08	0,23
Potássio	8,33	0,20	0,86	0,0819	0,94	1,0000	7,32	0,07	0,20
Magnésio	12,29	0,05	1,10	0,2247	0,53	1,0000	5,34	0,07	0,21
Cálcio	15,44	0,02	1,09	0,1466	0,42	1,0000	4,56	0,05	0,16
Estrôncio	18,45	0,06	0,96	0,0686	1,31	0,9999	9,29	0,10	0,31
Bário	27,18	0,21	0,89	0,0462	1,19	0,9999	[n.d.]*	0,09	0,28
Ácido fórmico	14,07	0,04	1,19	0,0546	0,80	1,0000	4,98	0,07	0,22
Ácido acético	16,25	0,04	1,20	0,0322	0,99	1,0000	5,18	0,08	0,24
Ácido propanoico	18,95	0,04	1,19	0,0252	0,99	1,0000	3,00	0,10	0,29

*[n.d.] – Não definido. A resolução não foi definida para o bário por ser o último pico do cromatograma.

5.2.3 Linearidade

A detecção de condutividade é o modo de detecção mais comumente empregado em IC. É preferível que o detector tenha uma ampla faixa dinâmica linear e que os analitos a serem medidos estejam separados de quaisquer substâncias interferentes. A faixa dinâmica linear de um composto é a faixa na qual a resposta do sinal do detector é diretamente proporcional à quantidade do composto (UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION, 2008). As funções de calibração de segunda ordem são recomendadas somente em exceções justificadas. Assim, para comprovar a aceitação da linearidade existem métodos matemáticos como o teste de linearidade de Mandel.

No teste de Mandel, cátions e ácidos orgânicos apresentaram o valor teste (TV) menor que $F_{1,4} = 7,71$ indicando que a calibração de segunda ordem não possui o melhor ajuste significativo para um intervalo de confiança de 95%, ou seja, o ajuste linear é o mais adequado para as curvas analíticas. Além disso, as curvas analíticas lineares apresentaram coeficiente de correlação (R^2) superiores a 0,999 indicando a forte correlação linear entre a concentração e a área dos picos.

5.2.4 Precisão e recuperação

Os resultados de precisão intra-dia, inter-dia e recuperação estão apresentados na Tabela 3. As variações intra-dia foram menores que 4,0% enquanto que as variações inter-dia foram menores que 8,0%. Os resultados de recuperação ficaram na faixa de 95,7% a 103,9% com DPR inferior a 5,0%, evidenciando a robustez do método.

Tabela 3: Resultados para validação do método através da precisão intra-dia e inter-dia e da recuperação.

Analito	Precisão			Precisão			Recuperação			Recuperação		
	Intra-dia* (% DPR)			Inter-dia** (% DPR)			Média*** (%)			DPR (%)		
	Baixa	Média	Alta	Baixa	Média	Alta	Baixa	Média	Alta	Baixa	Média	Alta
Lítio	0,6	0,6	0,0	0,5	0,3	0,2	101,8	100,0	99,9	0,2	0,3	0,7
Sódio	0,2	0,7	0,1	5,5	1,9	0,7	100,4	100,0	99,8	0,8	0,3	0,7
Amônio	0,6	0,4	0,2	0,8	0,3	0,3	101,9	100,4	100,4	0,8	0,3	0,5
Potássio	0,1	0,6	0,3	0,6	0,5	0,3	101,9	100,2	99,9	0,9	0,4	0,1
Magnésio	0,1	0,5	0,2	1,4	0,7	0,3	102,8	99,9	100,1	0,8	0,8	0,3
Cálcio	0,7	0,5	0,3	2,7	0,8	0,4	100,7	99,3	99,6	4,9	0,9	0,3
Estrôncio	0,9	0,2	0,2	3,4	0,5	0,4	95,7	100,0	98,6	2,1	0,8	0,3
Bário	2,8	0,4	0,8	4,2	0,8	0,9	103,9	100,2	99,0	3,3	2,0	0,9
Ácido fórmico	3,2	1,3	1,2	3,9	1,4	1,3	97,6	99,4	98,5	2,6	0,7	1,0
Ácido acético	2,3	0,7	1,4	7,7	1,6	1,8	100,0	99,6	98,8	2,2	1,3	1,1
Ácido propanoico	2,3	1,8	0,3	5,7	2,6	3,4	101,1	98,2	99,3	3,7	2,0	2,3

* A precisão intra-dia foi avaliada conforme orientação do ICH para um mínimo de nove determinações: análise de soluções padrões em concentrações baixa, média e alta da curva analítica em triplicata dentro de um mesmo dia, pelo mesmo analista e sob as mesmas condições de instrumentação.

** A precisão inter-dia foi avaliada através da análise de soluções padrões em concentrações baixa, média e alta da curva analítica em triplicata durante cinco dias consecutivos, pelo mesmo analista.

*** A recuperação foi avaliada através da análise de soluções padrões certificadas em concentrações baixa, média e alta da curva analítica. Foram realizadas seis leituras dentro de um mesmo dia para cada solução.

5.2.5 Aplicação da metodologia em extratos obtidos a partir de amostras de petróleo

5.2.5.1 Análise de cátions

Após a validação da metodologia, os extratos foram avaliados quanto ao conteúdo de cátions. Os resultados de cátions nos extratos aquosos obtidos a partir das amostras de petróleo estão apresentados na Tabela 4. Para determinação de cátions nos extratos com concentrações que extrapolaram a curva analítica, as amostras foram diluídas com solução do branco até atingir concentrações em torno de 60% do limite da curva analítica.

Tabela 4: Resultados de determinação de cátions nos extratos obtidos a partir das amostras de petróleo em mg kg⁻¹ petróleo.

Petróleo	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Estrôncio	Bário
Alpha	<0,58*	0,86 ± 0,09	0,98 ± 0,04	0,71 ± 0,07	<0,80*	<0,60*	<1,17*	<1,09*
Beta	<0,58*	43,35 ± 1,26	2,64 ± 0,25	13,44 ± 0,42	0,85 ± 0,07	31,33 ± 0,91	<1,17*	<1,09*
Gamma	<0,58*	8,81 ± 0,47	2,04 ± 0,32	0,91 ± 0,01	1,50 ± 0,12	43,70 ± 3,19	<1,17*	<1,09*
Delta	8,88 ± 0,56	287,6 ± 3,2	1,84 ± 0,03	3,13 ± 0,15	16,71 ± 0,76	175,5 ± 2,4	1,18 ± 0,03	<1,09*
Epsilon	<0,58*	81,97 ± 1,93	2,40 ± 0,12	1,79 ± 0,09	11,04 ± 0,36	176,3 ± 2,2	<1,17*	<1,09*
Zeta	<0,58*	70,60 ± 6,97	2,48 ± 0,76	1,51 ± 0,11	5,34 ± 0,52	7,80 ± 0,51	<1,17*	<1,09*
Eta	9,08 ± 0,75	378,1 ± 8,7	2,34 ± 0,19	3,82 ± 0,22	19,86 ± 0,79	125,0 ± 1,8	<1,17*	<1,09*
Theta	7,80 ± 0,47	444,9 ± 35,2	1,41 ± 0,29	4,75 ± 0,40	8,63 ± 1,00	171,4 ± 14,1	<1,17*	<1,09*
Iota	9,44 ± 0,13	272,0 ± 4,1	5,46 ± 0,39	1,87 ± 0,19	32,26 ± 1,10	417,1 ± 9,5	9,71 ± 0,52	<1,09*
Kappa	<0,58*	2306 ± 137	9,73 ± 1,69	16,28 ± 1,04	61,24 ± 6,13	483,8 ± 43,5	3,17 ± 0,17	<1,09*
Lambda	5,87 ± 0,08	4852 ± 181	3,77 ± 0,04	30,76 ± 1,32	68,31 ± 1,02	880,8 ± 55,8	24,35 ± 0,27	<1,09*
Mu	<0,58*	141,6 ± 12,4	2,08 ± 0,14	5,52 ± 0,43	3,29 ± 0,21	1,97 ± 0,16	<1,17*	<1,09*
Nu	<0,58*	0,67 ± 0,24	1,36 ± 0,39	0,76 ± 0,15	<0,80*	<0,60*	<1,17*	<1,09*
Xi	<0,58*	2,98 ± 0,05	1,84 ± 0,22	0,86 ± 0,09	<0,80*	<0,60*	<1,17*	<1,09*
Omicron	<0,58*	18,85 ± 0,87	3,10 ± 0,35	0,94 ± 0,02	1,55 ± 0,01	13,96 ± 0,39	<1,17*	<1,09*

*Os limites de quantificação (LQ) foram calculados em termos de massa de petróleo: lítio (0,58 mg kg⁻¹), sódio (0,74 mg kg⁻¹), amônio (0,88 mg kg⁻¹), potássio (0,77 mg kg⁻¹), magnésio (0,80 mg kg⁻¹), cálcio (0,60 mg kg⁻¹), estrôncio (1,17 mg kg⁻¹) e bário (1,09 mg kg⁻¹).

Dos quinze petróleos analisados, cinco (petróleos Delta, Eta, Theta, Iota, Lambda) apresentaram concentrações de lítio (Li^+) em uma faixa estreita de concentração variando de 5 a 10 mg kg^{-1} petróleo. O lítio pode estar associado ao petróleo devido a sua presença em salmouras de campos petrolíferos, em menores concentrações nas águas residuais de campos de petróleos e gás e na água do mar (KUMAR *et al.*, 2019; VIKSTRÖM; DAVIDSSON; HÖÖK, 2013). O lítio possui propriedades iônicas semelhantes ao magnésio devido a semelhança de tamanho iônico. Por esse motivo, na exploração de minerais, quando presente, o magnésio impede a formação de cloretos de lítio (VIKSTRÖM; DAVIDSSON; HÖÖK, 2013).

Sódio, cálcio e magnésio são os cátions mais comumente encontrados no petróleo (CHANG *et al.*, 2017; DE OLIVEIRA SOUZA *et al.*, 2015). Foi determinado sódio (Na^+) em todas as amostras de petróleo em uma ampla faixa de concentrações de 0,5 até 4853 mg kg^{-1} petróleo, cálcio (Ca^{2+}) na maioria das amostras, variando de 2 até 880 mg kg^{-1} petróleo, e magnésio (Mg^{2+}) variando de 0,8 até 69 mg kg^{-1} petróleo. Esses elementos são encontrados no petróleo predominantemente na forma de cloretos (NaCl , CaCl_2 e MgCl_2) e são provenientes principalmente da água salina do reservatório que normalmente é dispersa na fase oleosa durante a produção do petróleo (CHANG *et al.*, 2017; KAMARI; BAHADORI; MOHAMMADI, 2015).

A presença de amônio (NH_4^+) foi detectada nos quinze petróleos avaliados em uma faixa de 1 a 10 mg kg^{-1} petróleo. O amônio tem como fonte as águas produzidas de poços convencionais de petróleo e gás (HARKNESS *et al.*, 2015). A associação de amônio com espécies de silicato a tempos também vem sendo estudada na exploração de hidrocarbonetos, como possíveis indicadores da presença de petróleo bruto próximo (WILLIAMS *et al.*, 1995).

Semelhante ao amônio, o potássio (K^+) também foi determinado em todas as amostras de petróleo em uma faixa de 0,7 a 31 mg kg^{-1} petróleo. Assim como sódio, cálcio e magnésio, o potássio está presente no petróleo majoritariamente na forma de cloretos (PEREIRA, J S F *et al.*, 2010).

A presença de estrôncio (Sr^{2+}) e bário (Ba^{2+}) foi determinada em poucas amostras. Quatro petróleos apresentaram estrôncio na faixa de 1 a 25 mg kg^{-1} petróleo, enquanto que o bário ficou abaixo dos limites de quantificação em todas as amostras. A literatura

relata que quando presentes no petróleo, estrôncio e bário estão principalmente na forma de cloretos, porém em menores quantidades (PESSOA *et al.*, 2012).

5.2.5.2 Análise de ácidos orgânicos de cadeia curta

Os resultados de ácidos orgânicos de cadeia curta nos extratos aquosos obtidos a partir das amostras de petróleo estão apresentados na Tabela 5. Assim como na análise de cátions, os extratos com concentrações de ácidos orgânicos que extrapolaram a curva analítica foram diluídos com solução do branco até atingir concentrações em torno de 60% do limite da curva analítica.

Tabela 5: Resultados de determinação de cátions e ácidos orgânicos nos extratos obtidos a partir das amostras de petróleo em mg kg⁻¹ petróleo.

Petróleo	Ácido fórmico	Ácido acético	Ácido propanoico
Alpha	0,81 ± 0,07	4,56 ± 0,38	<1,13*
Beta	1,70 ± 0,06	9,33 ± 0,46	<1,13*
Gamma	4,82 ± 0,61	5,68 ± 0,41	2,65 ± 0,09
Delta	6,93 ± 0,19	5,76 ± 0,17	1,08 ± 0,01
Epsilon	11,80 ± 0,16	8,19 ± 0,13	<1,13*
Zeta	5,21 ± 0,19	3,68 ± 0,15	1,95 ± 0,25
Eta	6,95 ± 0,07	8,60 ± 0,12	<1,13*
Theta	1,89 ± 0,08	4,73 ± 0,21	2,17 ± 0,27
Iota	24,33 ± 0,53	117,58 ± 1,41	2,11 ± 0,20
Kappa	20,36 ± 1,12	13,80 ± 0,44	2,01 ± 0,08
Lambda	12,08 ± 0,15	557,64 ± 5,42	<1,13*
Mu	0,93 ± 0,05	2,72 ± 0,24	1,66 ± 0,13
Nu	<0,85*	4,13 ± 0,34	<1,13*
Xi	0,80 ± 0,09	13,08 ± 0,46	2,85 ± 1,16
Omicron	3,22 ± 0,26	2,25 ± 0,11	2,52 ± 1,06

*Os limites de quantificação (LQ) foram calculados em termos de massa de petróleo: ácido fórmico (0.85 mg kg⁻¹), ácido acético (0.94 mg kg⁻¹) e ácido propanoico (1.13 mg kg⁻¹).

Ácido fórmico e acético foram determinados na maior parte das amostras em uma faixa de 0,80 a 25 mg kg⁻¹ e 2 a 560 mg kg⁻¹, respectivamente. Ácido propanoico foi determinado em nove dos quinze petróleos em uma faixa de concentração bem

estreita variando de 1 a 3 mg kg⁻¹ petróleo. Um ponto importante a ser observado é que os petróleos que apresentaram as maiores concentrações de ácidos orgânicos, também são os que apresentam as maiores quantidades de água. O petróleo Iota apresentou 24,33 e 117,58 mg kg⁻¹ petróleo de ácido fórmico e acético, respectivamente, e 1,03% m/m de água; O petróleo Kappa apresentou 20,36 e 13,80 mg kg⁻¹ petróleo de ácido fórmico e acético, respectivamente, e 4,41% m/m de água; e o petróleo Lambda com 7,26% m/m de água apresentou 12,08 mg kg⁻¹ petróleo de ácido fórmico e 557,64 mg kg⁻¹ petróleo de ácido acético. A explicação para esse fato pode ter como base a alta solubilidade desses ácidos na água (BORGUND; BARTH, 1994). É possível inferir ainda que os processos de desidratação do petróleo visando cumprir a especificação da quantidade de água em torno de 0,5% m/m (SOTELO *et al.*, 2018), como o caso da maior parte dos petróleos estudados, contribui com a remoção desses ácidos do petróleo. A maior quantidade de ácido acético frente a ácido fórmico e propanoico na maioria dos petróleos também é corroborado pela literatura uma vez que em águas subterrâneas associadas ao petróleo, o ácido acético é o mais comumente observado (LEWAN; FISHER, 1994).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi proposto desenvolver uma metodologia para determinação de cátions (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) e de ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido fórmico, acético e propanoico) por cromatografia de íons em extrato aquoso obtido pelo método ASTM D6470 em amostras de petróleo brasileiro. Para a validação da cromatografia, o eluente definido foi $4,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ para cátions e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para ácidos orgânicos. Os tempos de corrida foram iguais ou inferiores a 30 minutos mantendo a boa resolução dos picos cromatográficos. A metodologia apresentou limites de quantificação (LQ) que variaram de 0,15 a $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$ para cátions e 0,22 a $0,29 \text{ mg kg}^{-1}$ para ácidos orgânicos, valores aceitáveis para a metodologia proposta. Nas amostras de petróleo estudadas, foi identificado sódio (Na^+) em uma ampla faixa de concentração no petróleo (0,5 a 4853 mg kg^{-1}), cálcio (Ca^{2+}) (2 até 880 mg kg^{-1}) e magnésio (Mg^{2+}) (0,8 até 69 mg kg^{-1}). Também foi identificado ácidos orgânicos nas amostras de petróleo, sendo ácido fórmico em uma faixa de 0,80 a 25 mg kg^{-1} e acético de 2 a 560 mg kg^{-1} . Os petróleos que apresentaram maiores concentrações de ácidos orgânicos de cadeia curta (petróleos Iota, Kappa e Lambda), também apresentaram maiores concentrações de água de 1,03 a 7,26% m/m, indicando a possibilidade de os ácidos serem removidos juntamente com a água em processos de desidratação do petróleo. Portanto, com a metodologia proposta neste trabalho, é possível determinar cátions e ácidos orgânicos de cadeia curta por cromatografia de íons em extrato aquoso obtido pelo método ASTM D6470 em amostras de petróleos brasileiro. Recomenda-se para trabalhos futuros, o estudo do coeficiente de partição dos ácidos orgânicos em diferentes concentrações e petróleos, bem como a abrangência do estudo para ácidos não abordados nesse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEISA, R. M.; AKMAL, N. An in-situ electropolymerization based sensor for measuring salt content in crude oil. **Talanta**, vol. 132, p. 234–238, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.09.016>.

AMORIM, F. A. C.; WELZ, B.; COSTA, A. C. S.; LEPRI, F. G.; VALE, M. G. R.; FERREIRA, S. L. C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. **Talanta**, vol. 72, no. 2, p. 349–359, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.015>.

ARAUJO RODRIGUES, L.; LUÍS SAUER, I. Exploratory assessment of the economic gains of a pre-salt oil field in Brazil. **Energy Policy**, vol. 87, p. 486–495, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2015.09.036>.

ASTM D3230-19. **Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)**. West Conshohocken, PA; ASTM International: [s. n.], 2019. <https://doi.org/10.1520/D3230-19>.

ASTM D5002-19. **Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Oils by Digital Density Analyzer**. West Conshohocken, PA: ASTM International: [s. n.], 2019.

ASTM D5854-19A. **Standard Practice for Mixing and Handling of Liquid Samples of Petroleum and Petroleum Products**. West Conshohocken, PA: ASTM International: [s. n.], 2019.

ASTM D5863-00A. **Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry**. West Conshohocken, PA: ASTM International: [s. n.], 2016.

ASTM D6470-99. **Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method)**. West Conshohocken, PA: ASTM International: [s. n.], 2020.

ASTM D664-18E2. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**. West Conshohocken, PA; ASTM International: [s. n.], 2018.

ASTM D7876-13. **Standard Practice for Practice for Sample Decomposition Using Microwave Heating (With or Without Prior Ashing) for Atomic Spectroscopic Elemental Determination in Petroleum Products and Lubricants**. West Conshohocken, PA: ASTM International: [s. n.], 2018.

ASTM E203-16. **Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration**. West Conshohocken, PA: ASTM International: [s. n.], 2016.

BASTIDAS, J. M.; LÓPEZ-DELGADO, A.; CANO, E.; POLO, J. L.; LÓPEZ, F. A. Copper Corrosion Mechanism in the Presence of Formic Acid Vapor for Short Exposure Times. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 147, no. 3, p. 999, 2000. <https://doi.org/10.1149/1.1393303>.

BORGUND, A. E.; BARTH, T. Generation of short-chain organic acids from crude oil by hydrous pyrolysis. **Organic Geochemistry**, vol. 21, no. 8, p. 943–952, 1994. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90053-1).

BORGUND, A. E.; BARTH, T. Migration behaviour of petroleum-associated short-chain organic acids. **Organic Geochemistry**, vol. 20, no. 7, p. 1019–1025, 1993. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90110-W](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90110-W).

CAMPOS, A. F.; CASSELLA, A. R.; CASSELLA, R. J. Microwave-Assisted Extraction of Chloride Followed by Ion Chromatography as an Alternative to the ASTM D6470 Method for the Determination of Crude Oil Salinity. **Energy and Fuels**, vol. 34, no. 6, p. 6844–6850, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00425>.

CHANG, H. P.; MERIC, I.; SUDAC, D.; NA, K.; OBHO, J.; GARDNER, R. P. Development of a method for on-line determination of chlorine impurity in crude oil by using fast neutrons. **Fuel**, vol. 209, p. 643–649, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.123>.

CHAUHAN, G.; DE KLERK, A. Dissolution Methods for the Quantification of Metals in Oil Sands Bitumen. **Energy & Fuels**, vol. 34, no. 3, p. 2870–2879, 19 Mar. 2020. DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b04065. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04065>.

CHECK, G. R. Two-stage ultrasonic irradiation for dehydration and desalting of crude oil : A novel method. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, vol. 81, p. 72–78, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.04.011>.

CHECK, G. R.; MOWLA, D. Theoretical and experimental investigation of desalting and dehydration of crude oil by assistance of ultrasonic irradiation. **ULTRASONICS SONOCHEMISTRY**, vol. 20, p. 378–385, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.06.007>.

CHEN, N.; WU, S.; ZHU, Y. An electro-dialytic device for automated inorganic anion preconcentration with determination by ion chromatography-conductivity detection. **Journal of Chromatography A**, vol. 1638, p. 461898, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.461898>.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. 2nd ed. Campinas, SP: [s. n.], 2006.

DAMIN, I. C. F.; DESSUY, M. B.; CASTILHOS, T. S.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; KATSKOV, D. A. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, vol. 64, no. 6, p. 530–536, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.03.002>.

DE OLIVEIRA SOUZA, M.; RIBEIRO, M. A.; CARNEIRO, M. T. W. D.; ATHAYDE, G. P. B.; DE CASTRO, E. V. R.; DA SILVA, F. L. F.; MATOS, W. O.; DE QUEIROZ FERREIRA, R. 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**, vol. 154, p. 181–187, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.079>.

DOYLE, A.; SAAVEDRA, A.; TRISTÃO, M. L. B.; MENDES, L. A. N.; AUCÉLIO, R. Q. Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, vol. 86, p. 102–107, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.003>.

DOYLE, A.; SAAVEDRA, A.; TRISTÃO, M. L. B.; NELE, M.; AUCÉLIO, R. Q. Spectrochimica Acta Part B Direct chlorine determination in crude oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry : An improved method based on a proper strategy for sample homogenization and calibration with inorganic standards. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, vol. 66, no. 5, p. 368–372, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.05.001>.

ECONOMOU, A.; BOTITSI, H.; ANTONIOU, S.; TSIPI, D. Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, vol. 1216, no. 31, p. 5856–5867, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.06.031>.

EICKENBUSCH, P.; TAKAI, K.; SISSMAN, O.; SUZUKI, S.; MENZIES, C.; SAKAI, S.; SANSJOFRE, P.; TASUMI, E.; BERNASCONI, S. M.; GLOMBITZA, C.; JØRGENSEN, B. B.; MORONO, Y.; LEVER, M. A. Origin of Short-Chain Organic Acids in Serpentinite Mud Volcanoes of the Mariana Convergent Margin . **Frontiers in Microbiology** , vol. 10, 2019. Available at: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2019.01729>.

ENDERS, M. S. P.; ANSCHAU, K. F.; DONEDA, M.; DRUZIAN, G. T.; GOMES, A. O.; GUIMARAES, R. C. L.; FLORES, E. M. M.; MULLER, E. I. Characterization of Inorganic Solids Present in Brazilian Crude Oil Emulsions Using Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (EDS): Evaluation of the Effect of Solvents. **Energy & Fuels**, vol. 34, no. 2, p. 1309–1316, 20 Feb. 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03087>.

FA, Y.; YU, Y.; LI, F.; DU, F.; LIANG, X.; LIU, H. Simultaneous detection of anions and cations in mineral water by two dimensional ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol. 1554, p. 123–127, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.017>.

FERNANDES, H. A.; ZANELATO, L. N.; DECOTE, P. A. P.; SANTOS, H. N.; SENGER, C. M.; DIAS, F. C.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M.; MENDES, L. A. N.; VICENTE, M. A.; SANTOS, M. F. P. Effects of calcium, magnesium, and strontium chlorides in determining the total acid number using potentiometric titration. **Fuel** , p. 122522, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122522>.

FERREIRA, F. N.; CARNEIRO, M. C.; VAITSMAN, D. S.; PONTES, F. V. M.; MONTEIRO, M. I. C.; DA SILVA, L. I. D.; NETO, A. A. Matrix-elimination with steam distillation for determination of short-chain fatty acids in hypersaline waters from pre-salt layer by ion-exclusion chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol. 1223, p. 79–83, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.12.032>.

FERREIRA, R. H. M.; PICININ, C. T. Bibliometric analysis for characterization of oil production in Brazilian territory. **Scientometrics**, vol. 116, no. 3, p. 1945–1974, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11192-018-2829-0>.

FORTUNY, M.; SILVA, E. B.; FILHO, A. C.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Measuring Salinity in crude oils : Evaluation of methods and an improved procedure. **Fuel**, vol. 87, p. 1241–1248, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.013>.

FRANKS, S. G.; DIAS, R. F.; FREEMAN, K. H.; BOLES, J. R.; HOLBA, A.; FINCANNON, A. L.; JORDAN, E. D. Carbon isotopic composition of organic acids in oil field waters, San Joaquin Basin, California, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 65, no. 8, p. 1301–1310, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00606-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00606-2).

FUNK, W.; DAMMANN, V.; DONNEVERT, G. **Quality Assurance in Analytical Chemistry: Applications in Environmental, Food, and Materials Analysis, Biotechnology, and Medical Engineering**. 7th ed. Weinheim, Germany: [s. n.], 2006. <https://doi.org/10.1002/9783527609444>.

GARCIA, A.; OLMO, B.; LOPEZ-GONZALVEZ, A.; CORNEJO, L.; RUPÉREZ, F. J.; BARBAS, C. Capillary electrophoresis for short chain organic acids in faeces: Reference values in a Mediterranean elderly population. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, vol. 46, no. 2, p. 356–361, 2008. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.10.026>. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708507006085>.

GÓMEZ-NIETO, B.; GISMERA, M. J.; SEVILLA, M. T.; R PROCOPIO, J. Direct solid sampling of biological species for the rapid determination of selenium by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1202, p. 339637, 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339637>. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267022002082>.

HARKNESS, J. S.; DWYER, G. S.; WARNER, N. R.; PARKER, K. M.; MITCH, W. A.; VENGOSH, A. Iodide, Bromide, and Ammonium in Hydraulic Fracturing and Oil and Gas Wastewaters: Environmental Implications. **Environmental Science & Technology**, vol. 49, no. 3, p. 1955–1963, 3 Feb. 2015. <https://doi.org/10.1021/es504654n>.

HARVEY, D. **Modern Analytical Chemistry**. 1st ed. [S. l.: s. n.], 2000. <https://doi.org/10.1136/jcp.30.1.93-a>.

HAVRE, T. E.; SJO, J.; VINDSTAD, J. E. Oil/Water-Partitioning and Interfacial Behavior of Naphthenic Acids. vol. 24, no. 6, p. 789–801, 2003. <https://doi.org/10.1081/DIS-120025547>.

HE, D.; ZHENG, S.; XIAO, J.; YE, Y.; LIU, X.; YIN, Z.; WANG, D. Effect of lignin on short-chain fatty acids production from anaerobic fermentation of waste activated sludge. **Water Research**, vol. 212, p. 118082, 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118082>. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135422000458>.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6th ed. Porto Alegre: [s. n.], 2009.

HULANICKI, A.; GLAB, S. Potentiometric Equipment. no. I, p. 114–121, 2005. .

IBRAHIM, V.; HEY, T.; JÖNSSON, K. Determining short chain fatty acids in sewage sludge hydrolysate: A comparison of three analytical methods and investigation of sample storage effects. **Journal of Environmental Sciences**, vol. 26, no. 4, p. 926–933, 2014. DOI [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60516-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60516-1). Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074213605161>.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION (ICH). **Validation of Analytical Procedures: Methodology, Q2B**. Rockville: [s. n.], 1996.

IZUTSU, K. **Electrochemistry in Nonaqueous Solutions**. 2nd ed. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527629152>.

KAMARI, A.; BAHADORI, A.; MOHAMMADI, A. H. On the determination of crude oil salt content: Application of robust modeling approaches. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 000, p. 1–9, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.031>.

KUMAR, A.; FUKUDA, H.; HATTON, T. A.; LIENHARD, J. H. Lithium Recovery from Oil and Gas Produced Water: A Need for a Growing Energy Industry. **ACS Energy Letters**, vol. 4, no. 6, p. 1471–1474, 14 Jun. 2019. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b00779>.

LEWAN, M. D.; FISHER, J. B. Organic Acids from Petroleum Source Rocks BT - Organic Acids in Geological Processes. *In*: PITTMAN, Edward D; LEWAN, M. D. (eds.). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. p. 70–114. https://doi.org/10.1007/978-3-642-78356-2_4.

LIU, Y.; SHI, X.-W.; LIU, E.-H.; SHENG, L.-S.; QI, L.-W.; LI, P. More accurate matrix-matched quantification using standard superposition method for herbal medicines. **Journal of Chromatography A**, vol. 1254, p. 43–50, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.020>.

LÓPEZ-DELGADO, A.; CANO, E.; BASTIDAS, J. M.; LÓPEZ, F. A. A Laboratory Study of the Effect of Acetic Acid Vapor on Atmospheric Copper Corrosion. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 145, no. 12, p. 4140–4147, 1998. <https://doi.org/10.1149/1.1838928>.

LU, Z.; JIANG, J.; REN, M.; XU, J.; DA, J.; CAO, F. The Study on Removing the Salts in Crude Oil via Ethylene Glycol Extraction. **Energy Fuels**, vol. 29, no. 1, p. 355–360, 2015. <https://doi.org/10.1021/ef502453j>.

MAURICIO, F. G. M.; ABRITTA, V. R. M.; DE LACERDA AQUINO, R.; AMBRÓSIO, J. C. L.; LOGRADO, L. P. L.; WEBER, I. T. Evaluation of interferers in sampling materials used in explosive residue analysis by ion chromatography. **Forensic Science International**, vol. 307, p. 109908, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.109908>.

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

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.08.009>.

METROHM AG. Column manual Metrosep C 4 (6.1050.XX0). CH-9100 Herisau, Switzerland., 2017. Available at: <http://www.metrohm.com/>.

METROHM AG. Manual 882 Compact IC plus. CH-9100 Herisau, Switzerland, 2012. Available at: <http://www.metrohm.com/>.

MEYER, V. R. **Practical High-Performance Liquid Chromatography**. 5th ed. [S. l.]: John Wiley and Sons, Ltd., 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470688427>.

MISHRA, V. G.; DAS, M. K.; SHAH, D. J.; JEYAKUMAR, S.; TOMAR, B. S.; RAMAKUMAR, K. L. Simultaneous determination of borate, chloride and molybdate in pyrohydrolysis distillates of plant and soil samples by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol. 1532, p. 144–149, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.003>.

MOHAMMAD, A. K.-T.; HAMEED, A. T.; ALHAMDANY, M. A.; MOHAMMAD AL AZZAM, K.; 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**, vol. 33, no. 4, p. e4481, 1 Apr. 2019. DOI <https://doi.org/10.1002/bmc.4481>. Available at: <https://doi.org/10.1002/bmc.4481>.

MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R. de. Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. **Quim. Nova**, vol. 33, no. 3, p. 607–612, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000300023>.

MULAT, D. G.; FEILBERG, A. GC/MS method for determining carbon isotope enrichment and concentration of underivatized short-chain fatty acids by direct aqueous solution injection of biogas digester samples. **Talanta**, vol. 143, p. 56–63, 2015. DOI <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.065>. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914015003148>.

MUTTON, I.; BOUGHTFLOWER, B.; TAYLOR, N.; BROOKE, D. The design and use of a simple System Suitability Test Mix for generic reverse phase high performance liquid chromatography–mass spectrometry systems and the implications for automated system monitoring using global software tracking. **Journal of Chromatography A**, vol. 1218, no. 23, p. 3711–3717, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.033>.

NESTERENKO, P.; JONES, P.; PAULL, B.; SMITH, R. M. **High Performance Chelation Ion Chromatography**. [S. l.]: The Royal Society of Chemistry, 2011(RSC Chromatography Monographs). <https://doi.org/10.1039/9781849732314>.

OLIVEIRA, I. K. S.; MEDEIROS, R. L. S.; SILVA, R.; MARANHÃO, T. A. Determination of Chlorine in Crude Oil Emulsified via the MgCl Molecule by HR-CS MAS. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 29, no. 3, p. 571–578, 2018. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170169>.

PEREIRA, J S F; MORAES, D. P.; ANTES, F. G.; DIEHL, L. O.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; FONSECA, T. C. O.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.

Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, vol. 96, no. 1, p. 4–11, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.12.016>.

PEREIRA, Juliana 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. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, vol. 96, no. 1, p. 4–11, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.12.016>.

PESSOA, H. M.; HAUSER-DAVIS, R. A.; DE CAMPOS, R. C.; DE CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, vol. 27, no. 9, p. 1568–1573, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2JA30125C>.

PITTMAN, E. D.; LEWAN, M. D. **Organic Acids in Geological Processes**. 1st ed. [S. l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-78356-2>.

POIRIER, L.; NELSON, J.; LEONG, D.; BERHANE, L.; HAJDU, P.; LOPEZ-LINARES, F. Application of ICP-MS and ICP-OES on the Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Calcium in Petroleum Crude Oils via Direct Dilution. **Energy & Fuels**, vol. 30, no. 5, p. 3783–3790, 19 May 2016. DOI 10.1021/acs.energyfuels.5b02997. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02997>.

RADULOVIĆ, J.; SREDOVIĆ IGNJATOVIĆ, I.; IGNJATOVIĆ, L. M.; ONJIA, A. Ambient air particles: the use of ion chromatography and multivariate techniques in analysis of water-soluble ions. **Journal of the Serbian Chemical Society**, 2020. <https://doi.org/10.2298/JSC200826077T>.

REINSEL, M. A.; BORKOWSKI, J. J.; SEARS, J. T. Partition Coefficients for Acetic, Propionic, and Butyric Acids in a Crude Oil/Water System. **Journal of Chemical and Engineering Data**, vol. 39, no. 3, p. 513–516, 1994. <https://doi.org/10.1021/je00015a026>.

RIBANI, M.; GRESPAN BOTTOLI, C. B.; COLLINS, C. H.; FONTES JARDIM, I. C. S.; COSTA MELO, L. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, vol. 27, no. 5, p. 771–780, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>.

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** *jo*, vol. 1458, p. 112–117, 2016a. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.066>.

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**, vol. 1458, p. 112–117, 2016b. DOI <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.066>. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967316308421>.

SANMARTÍN, R.; ROMERO, V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Ultrasound-assisted dispersive micro-solid phase extraction of Pb(II) in water samples with in situ synthesis of magnetic Fe₃O₄-PbS nanocomposites followed by electrothermal atomic absorption spectrometry determination. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, vol. 188, p. 106349, 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106349>. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854721003062>.

SANTOS, M. de F. P. dos. **Desenvolvimento de um processo de separação de emulsão com o uso de radiação microondas para a caracterização de petróleo extrapesado**. 2009. Universidade Federal de Santa Maria (RS), Santa Maria, 2009.

SEEGER, T. S.; MULLER, E. I.; MESKO, M. F.; DUARTE, F. A. Magnesium and calcium determination in desalted crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Fuel**, vol. 236, no. June 2018, p. 1483–1488, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.108>.

SILVEIRA, E. L. C.; DE CALAND, L. B.; TUBINO, M. Simultaneous quantitative analysis of the acetate, formate, chloride, phosphate and sulfate anions in biodiesel by ion chromatography. **Fuel**, vol. 124, p. 97–101, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.095>.

SIMONETTI, S.; SAPTORO, A.; FERNÁNDEZ MARTÍN, C.; DIONISI, D. Product Concentration, Yield and Productivity in Anaerobic Digestion to Produce Short Chain Organic Acids: A Critical Analysis of Literature Data. **Processes**, vol. 8, no. 12, 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8121538>.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8°. São Paulo, SP: Thomson Learning, 2006.

SOTELO, C.; FAVELA-CONTRERAS, A.; SOTELO, D.; BELTRÁN-CARBAJAL, F.; CRUZ, E. Control Structure Design for Crude Oil Quality Improvement in a Dehydration and Desalting Process. **Arabian Journal for Science and Engineering**, vol. 43, no. 11, p. 6579–6594, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3360-6>.

SOUSA, A. M.; PEREIRA, M. J.; MATOS, H. A. Oil-in-water and water-in-oil emulsions formation and demulsification. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, vol. 210, p. 110041, 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.110041>. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410521016521>.

SOUZA, R. M. de; SARACENO, A. L.; SILVEIRA, C. L. P. da; AUCÉLIO, R. Q. Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, vol. 21, p. 1345–1349, 2006. <https://doi.org/10.1039/b605643c>.

SOUZA, M. O.; RIBEIRO, M. A.; CARNEIRO, M. T. W. D.; ATHAYDE, G. P. B.; CASTRO, E. V. R. de; SILVA, F. L. F.; MATOS, W. O.; FERREIRA, R. de 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**, vol. 154, p. 181–187, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.079>.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Analysis**. [S. l.]: John Wiley and Sons, Inc,

2001.

SPEIGHT, J. G. **High acid crudes**. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2014a.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. Boca Raton: CRC press, 2014b.

SPEIGHT, J. G. **The Refinery of the Future**. 2nd ed. [S. l.]: Gulf Professional Publishing, 2020. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-04272-6>.

STRÖMBERG, N.; SAHLIN, E. Determination of the short-chain fatty acid pattern in biodiesel using high throughput syringe solvent extraction and ion exclusion chromatography. **Fuel**, vol. 97, p. 531–535, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.032>.

SZKLO, A. S.; MACHADO, G.; SCHAEFFER, R.; FELIPE SIMÕES, A.; BARBOZA MARIANO, J. Placing Brazil's heavy acid oils on international markets. **Energy Policy**, vol. 34, no. 6, p. 692–705, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2004.07.001>.

TENCHEVA, J.; VELINOV, G.; BUDEVSKY, O. Determination of acid-base constants in amphiprotic nonaqueous solvents by direct potentiometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 68, no. 1, p. 65–74, 1976. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80303-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80303-8).

THERON, M. M.; LUES, J. F. R. **Organic acids and food preservation**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010.

TREVELIN, A. M.; MAROTTO, R. E. S.; CASTRO, E. V. R. De; BRANDÃO, G. P.; CASSELLA, R. J.; TEREZA, M.; CARNEIRO, 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**, vol. 124, p. 338–343, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.09.014>.

UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION (USP). **US Pharmacopeia 29, NF24, General Chapters <1065> Ion Chromatography**. [S. l.: s. n.], 2008.

UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION (USP). **US Pharmacopeia 36, Validation of Compendial Methods <1225>**. Rockville: [s. n.], 2013.

VAFAJOO, L.; GANJIAN, K.; FATTAHI, M. Influence of key parameters on crude oil desalting: An experimental and theoretical study. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, vol. 90–91, p. 107–111, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.04.022>.

VAZ, F. A. S.; NEVES, L. N. O.; MARQUES, R.; SATO, R. T.; OLIVEIRA, M. A. L. Chromophoreasy, an Excel-Based Program for Detection and Integration of Peaks from Chromatographic and Electromigration Techniques. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 27, p. 1899–1911, 2016. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160076>.

VIKSTRÖM, H.; DAVIDSSON, S.; HÖÖK, M. Lithium availability and future production outlooks. **Applied Energy**, vol. 110, p. 252–266, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.005>.

VORAPALAWUT, N.; POHL, P.; BOUYSSIERE, B.; SHIOWATANA, J.; LOBINSKI, R. Multielement analysis of petroleum samples by laser ablation double focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP MS). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, vol. 26, no. 3, p. 618–622, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0JA00118J>.

WAGNER, A.; RAUE, B.; BRAUCH, H.-J.; WORCH, E.; LANGE, F. T. Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol. 1295, p. 82–89, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.051>.

WANG, Z.; GU, S.; ZHOU, L. Research on the static experiment of super heavy crude oil demulsification and dehydration using ultrasonic wave and audible sound wave at high temperatures. **Ultrasonics - Sonochemistry**, vol. 40, p. 1014–1020, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.037>.

WEISS, J. **Handbook of Ion Chromatography**. [S. l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.

WILLIAMS, L. B.; FERRELL, R. E.; HUTCHEON, I.; BAKEL, A. J.; WALSH, M. M.; KROUSE, H. R. Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 59, no. 4, p. 765–779, 1995. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00005-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00005-K).

YOSHIKAWA, K.; UEKUSA, Y.; SAKURAGAWA, A. Determination of sulphite in wines using suppressed ion chromatography. **Food Chemistry**, vol. 174, p. 387–391, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.066>.

ZHONG, Z.; LI, G.; ZHU, B.; LUO, Z.; HUANG, L.; WU, X. A rapid distillation method coupled with ion chromatography for the determination of total sulphur dioxide in foods. **Food Chemistry**, vol. 131, no. 3, p. 1044–1050, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.086>.

ZHOU, L.; LI, F.; WANG, W. Determination of total phosphorus in biodiesel by ion chromatography. **Microchemical Journal**, vol. 162, p. 105875, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105875>.