



## ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA E TENDÊNCIAS DA PESQUISA SOBRE DETERMINAÇÃO DE CLORETOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

*BIBLIOMETRIC ANALYSIS AND RESEARCH TRENDS ON CHLORIDE DETERMINATION IN THE OIL INDUSTRY*

*ANÁLISIS BIBLIOMÉTRICO Y TENDENCIAS DE INVESTIGACIÓN SOBRE LA DETERMINACIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA*

Luana Negris<sup>1\*</sup>, Maria de Fátima Pereira dos Santos<sup>2</sup>, & Maristela Araújo Vicente<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

<sup>1\*</sup> [luananegris@outlook.com](mailto:luananegris@outlook.com) <sup>2</sup> [maria.f.santos@ufes.br](mailto:maria.f.santos@ufes.br) <sup>3</sup> [maristela.vicente@ufes.br](mailto:maristela.vicente@ufes.br)

### ARTIGO INFO.

Recebido em: 06.05.2023

Aprovado em: 13.06.2023

Disponibilizado em: 03.07.2023

**PALAVRAS-CHAVE:** Cloretos inorgânicos; petróleo; bibliometria.

**KEYWORDS:** Inorganic chlorides; Crude oil; bibliometrics.

**PALABRAS CLAVE:** Cloruros inorgânicos; Petróleo; bibliometria.

\*Autor Correspondente: Negris, L.

### RESUMO

A presença de cloretos inorgânicos, mesmo em baixas concentrações no petróleo, estão associados a uma série de problemas operacionais. A determinação de cloretos inorgânicos tem importante papel na indústria do petróleo. Neste estudo, uma análise bibliométrica usando o aplicativo gratuito VOSviewer e a base de dados da Web of Science foi realizada para fornecer uma visão geral na aplicação da determinação de cloretos em petróleo. Um total de 3117 artigos foram analisados em vários aspectos das características da publicação, como produção de publicações, países, instituições, periódicos, artigos altamente citados e palavras-chave. O número de publicações nesta aplicação aumentou de forma constante nos últimos 23 anos. China e EUA foram os países com maior índice de *link strength*. A China teve um papel central na rede de colaboração entre os países mais produtivos. A Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) foi a instituição com maior *link strength* (88). *Energy & Fuels* foi o jornal mais produtivo (173). As palavras-chave tensão superficial, líquidos iônicos, emulsão, desmembramento, adsorção, potencial zeta e molhabilidade são considerados futuros pontos críticos de pesquisa.

### ABSTRACT

*The presence of inorganic chlorides, even at low concentrations in petroleum, is associated with a series of operational problems. The determination of inorganic chlorides plays an important role in the petroleum industry. In this study, a bibliometric analysis using the free VOSviewer application and the Web of Science database was performed to provide an overview on the application of chloride determination in petroleum. A total of 3117 articles were analyzed on various aspects of publication*

*characteristics such as publication production, countries, institutions, journals, highly cited articles and keywords. The number of publications in this application has steadily increased over the past 23 years. China and USA were the countries with the highest link strength index. China played a central role in the network of collaboration between the most productive countries. The Federal University of Santa Maria (UFSM) was the institution with the highest link strength (88). Energy & Fuels was the most productive newspaper (173). The keywords surface tension, ionic liquids, emulsion, demulsification, adsorption, zeta potential and wettability are considered critical future research points.*

### RESUMEN

*La presencia de cloruros inorgánicos, incluso en bajas concentraciones en el petróleo, está asociada a una serie de problemas operativos. La determinación de cloruros inorgánicos juega un papel importante en la industria del petróleo. En este estudio se realizó un análisis bibliométrico utilizando la aplicación gratuita VOSviewer y la base de datos Web of Science para brindar una visión general en el campo de la determinación de cloruros en el petróleo. Se analizaron un total de 3117 artículos sobre diversos aspectos de las características de las publicaciones, como producción de publicaciones, países, instituciones, revistas, artículos muy citados y palabras clave. El número de publicaciones en este campo ha aumentado constantemente durante los últimos 23 años. China y EUA fueron los países con mayor nivel de link strength. China jugó un papel central en la red de colaboración entre los países más productivos. La Universidad Federal de Santa Maria (UFSM) fue la institución con mayor link strength (88). Energy & Fuels fue el periódico más produtivo (173). Las palabras clave tensión superficial, líquidos iónicos, emulsión, demulsificación, adsorción, potencial zeta y humectabilidad se consideran puntos críticos de investigación futura.*



## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo produzido no mundo tem uma constituição química singular, que varia conforme a forma de sua formação geológica, campo de petróleo, e alguns são obtidos pela mistura de dois ou mais campos (Stratiev et al., 2023; Coutinho et al., 2022; Shishkova et al., 2022; Speight, 2014). No Brasil, em 2022, aproximadamente 75,3% da produção de petróleo foi oriunda da camada pré-sal, 19,4% pós-sal e 5,3% de terra (Agência Nacional de Petróleo [ANP], 2022). Os petróleos brasileiros extraídos das plataformas *offshore* apresentam uma elevada concentração de sais (Aguiar et al., 2022; Soares et al., 2022).

O petróleo normalmente pode apresentar dois tipos de cloretos: cloretos inorgânicos e cloretos orgânicos (Enders et al., 2020; Wu et al., 2018). Cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) e cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) são os principais responsáveis pelas contaminações de cloretos inorgânicos no petróleo (Mitra et al., 2022). Nos petróleos brasileiros, a proporção de cloretos inorgânicos pode variar: NaCl: 70-76%, MgCl<sub>2</sub>: 7-20%, CaCl<sub>2</sub>: 10-14% (Fernandes et al., 2022). Os cloretos inorgânicos, principalmente NaCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>, mesmo em baixas concentrações no petróleo, estão associados a uma série de problemas operacionais (Mitra et al., 2022; Pagliano et al., 2021; Wu et al., 2018). Na refinaria, devido à decomposição térmica de sais de cloreto, pode ocorrer a formação de ácido clorídrico e conseqüentemente a corrosão em tubulações, válvulas e bombas. Além disso, os depósitos salinos podem aderir aos catalizadores, reduzindo a eficiência e aumentando o consumo de energia (Mitra et al., 2022).

Para mitigar os problemas causados pela presença de sal, os petróleos são submetidos a um processo de dessalinização (Mitra et al., 2022). Esse procedimento é dependente da matriz e sua eficácia é reduzida quando frações de petróleo pesado são processadas (Gray et al., 2008). É necessário um controle do processo para quantificar o cloreto residual. Entretanto, a quantificação dos cloretos em amostras de petróleo é um desafio analítico.

O desenvolvimento de métodos para determinação de cloreto total em petróleo e derivados tem sido conduzido usando várias técnicas analíticas: análise de Ativação de Nêutrons (NAA) (Katona et al., 2021; Adeyemo et al., 2006), Fluorescência de Raios-X (XRF) (Doyle et al., 2011), imagem digital usando colorimetria (Holkem et al., 2021), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Gajdosechova et al., 2021), cromatografia de íons (Campos et al., 2020; Robaina et al., 2016), espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) (Silva et al., 2023), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) (Seeger et al., 2019), espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (Gazulla et al., 2022; Souza et al., 2015), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Nelson & Lopez-Linares, 2019).

Alguns métodos padrões são descritos para determinação de cloretos, como os métodos titrimétrico ASTM D512 (American Society for Testing and Materials, 2023) em água, potenciométrico ASTM D6470 (American Society for Testing and Materials, 2020) e eletrométrico ASTM D3230 (American Society for Testing and Materials, 2019) em petróleo. A determinação de cloretos pelo método ASTM D6470 apresenta uma série de desvantagens



como o tempo de análise, projeção e perda de amostra (Holkem et al., 2021; Campos et al., 2020). O método ASTM D3230 necessita da construção de uma curva de calibração que relacione condutividade com concentração de sais (American Society for Testing and Materials, 2019). Como essas proporções de sais variam muito no campo de petróleo, torna a implementação da metodologia extremamente trabalhosa (American Society for Testing and Materials, 2019).

A preparação da amostra é uma etapa fundamental para análise elementar, porque garante a detecção máxima do analito e elimina interferentes (Mello et al., 2012). Diferentes metodologias de preparação de amostra têm sido usadas em amostras de petróleo como digestão úmida, combustão, diluição em solvente orgânico, emulsificação, extração e microextração (Suliman et al., 2021; Gab-Allah et al., 2020; Mello et al., 2012). Tecnologias analíticas como digestão úmida assistida por micro-ondas, extração assistida por micro-ondas, extração assistida por ultrassom, combustão induzida por micro-ondas, tratamento alcalino e extração líquido-líquido e outras abordagens alternativas para elementos inorgânicos são descritos na literatura (Santana et al., 2022).

A bibliometria é uma ferramenta útil para análises estatísticas qualitativas e quantitativas para descrever padrões de distribuição de artigos dentro de um determinado tópico, fornecendo uma análise estruturada para um grande volume de informações, auxiliando a inferir tendências ao longo do tempo e identificar mudanças de enfoque (Fu et al., 2013). A literatura descreve inúmeras ferramentas e *softwares* que auxiliam na coleta e análise de dados para pesquisas bibliométricas (Aria & Cuccurullo, 2017; Synnvestvedt et al., 2005). Além de diversos *softwares* livres e gratuitos, é possível visualizar de maneira rápida as produções mundiais, nas bases de dados *Web of Science*, *Scopus*, *Dimension*, *Pubmed*, dentre outras. O objetivo deste artigo é avaliar as publicações sobre determinação de cloretos em petróleo através de uma análise bibliométrica longitudinal, aplicando métodos estatísticos e matemáticos para analisar as tendências, perspectivas e tópicos quentes dessa área de pesquisa.

## 2 METODOLOGIA

O banco de dados *Web of Science* foi escolhido por sua multidisciplinaridade, grande número de jornais indexados, facilidade de acesso e busca de referência citada. Os resultados apresentados neste artigo são baseados em uma análise bibliométrica de artigos publicados entre 2000 (01/01/2000) a 2023 (16/04/2023) sobre cloretos na indústria do petróleo. As análises identificaram as contribuições de pesquisadores de vários países, instituições e tendências futuras.

### 2.1 Base de Dados

*Web of Science* (WOS) foi escolhido para conduzir a pesquisa porque é considerado um banco de dados abrangente e ideal para análises bibliométricas. Os seguintes termos foram usados nas consultas de pesquisa para a coleta de dados: “*Petroleum*” OR “*Crude oil*”, “*Chloride*” OR “*Chlorine*”, “*Measurements*” OR “*Determination*”. O período escolhido para análise foi de 01/01/2000 a 16/04/2023. Todos os dados foram coletados em 16 de abril de 2023 para evitar alterações no número de publicações e citações. Foi utilizado o formulário “Tópico” de busca



avançada no WOS (Pesquisa o título, resumo, as palavras-chave do autor e *Keyword Plus*). Como este artigo busca examinar a situação e as tendências atuais da pesquisa, apenas artigos de periódicos de pesquisa revisados por pares foram usados para a análise.

## 2.2 Análise de desempenho dos dados

No total, 100.574 publicações atenderam aos critérios de seleção. Esses documentos foram categorizados em 4 tipos principais: artigos (82.626, 82,1%), artigos de congressos (13.778; 13,7%), revisão (3699; 3,7%) e outros (502; 0,5%). Neste estudo, apenas o tipo de “artigo” foi considerado, pois os dados de citação de artigos eram um reflexo mais confiável da tendência de pesquisa. Uma busca refinada usando as palavras-chave “*Chloride*” OR “*Chlorine*” e “*Measurements*” OR “*Determination*” resultaram em 1362 registros (artigos, artigos de congressos e revisão) e, restringindo para apenas artigos, 222 registros. A partir do grupo de 222 artigos, foi realizada uma busca estendida no WOS, resultando em 3687 registros. A busca estendida do WOS inclui os artigos e os diversos tipos de citação deste artigo (artigo, revisão, congressos e outros). Desse grupo foi selecionado apenas artigos, resultando em 3117 registros sem autocitações (*H-index* 38). O banco de dados com o grupo de 222 e 3117 artigos foram exportados em formato “texto sem formatação”, que incluiu informações “registro completo e referências citadas” para posterior interpretação e visualização por meio de *software* de análise bibliométrica.

## 2.3 Seleção do software

Para esta análise bibliográfica o aplicativo *VOSviewer* (*VOSviewer version 1.6.19*) e o *software* Microsoft Excel (*Microsoft Office 365*) foram escolhidos. O aplicativo bibliométrico *VOSviewer* foi escolhido por ser gratuito e disponível na internet (<https://www.vosviewer.com/>) e amplamente utilizado. Esse aplicativo foi desenvolvido pela Universidade de Leiden para avaliar o panorama atual e pontos críticos da pesquisa em um campo da ciência. Ele permite a análise visual da literatura publicada por país, instituição de pesquisa e palavra-chave (Van Eck & Waltman, 2010). O *software VOSviewer* apresenta vantagens como a exibição de *agrupamento* de coocorrência e facilidade de uso (Bireselioglu et al., 2020). O *VOSviewer* constrói mapas baseado em uma matriz de coocorrência. A construção de um mapa é um processo que consiste em três etapas: (i) uma matriz de similaridade é calculada com base na matriz de coocorrência; (ii) um mapa é construído aplicando a técnica de mapeamento *VOS* à matriz de similaridade; (iii) o mapa é transladado, girado e refletido (Van Eck & Waltman, 2010). No momento da confecção do mapa bibliométrico, foi definido a frequência de palavras-chave e excluída as palavras-chave menos relevantes. O *software VOSviewer* utiliza uma terminologia para apresentar a análise descritiva dos dados. Nesse *software*, a palavra *item* define os objetos de interesse (publicações, pesquisadores ou termos); *agrupamento* é um conjunto de itens incluídos em um mapa; *ocorrência* corresponde ao número de vezes que aparece na pesquisa; *link* é uma relação ou conexão entre dois itens que corresponde aos nós calculados que, por sua vez, indica o grau de correlação; *Link Strength* representa um valor numérico positivo da força de um *link*, e quanto maior esse valor, maior a força representada



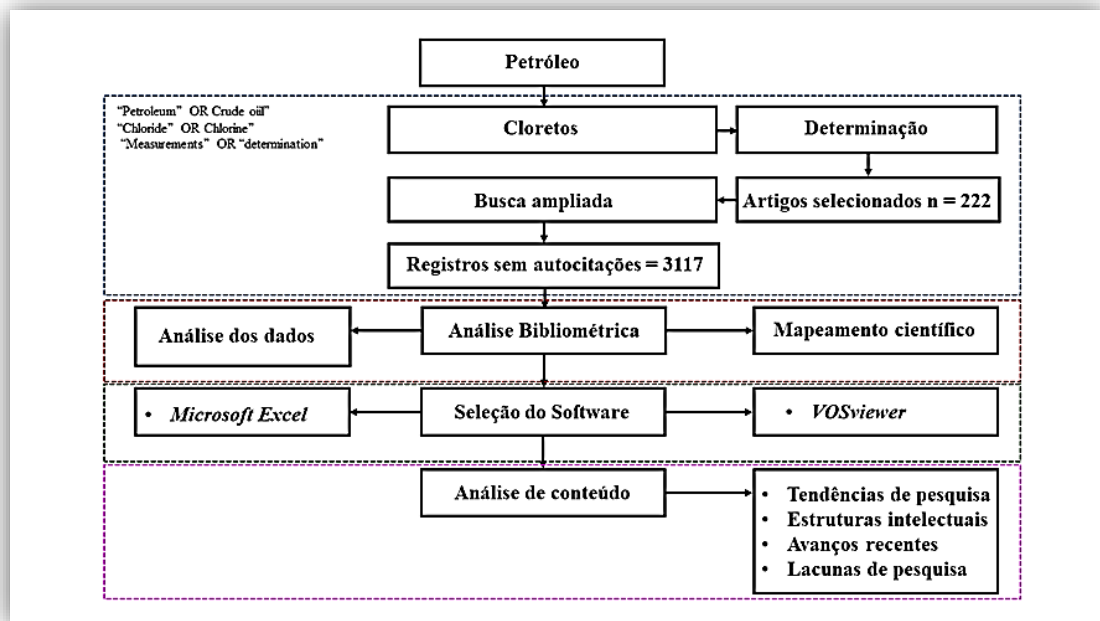
pelo item. A espessura da linha que conecta dois itens (*link*) representa a intensidade de cooperação (Van Eck & Waltman, 2010).

Os dados exportados do *WOS* foram tratados pelo Microsoft Excel e *VOSviewer*. O número de publicações (segundo ano, país, instituição e periódico) e a tendência de variação anual das publicações (segundo ano e principais países), bem como a literatura altamente citada, foram analisados no Microsoft Excel. A análise das relações de coautoria e de coocorrência foi implementada pelo *VOSviewer*.

## 2.4 Estratégia de análise dos dados

A estratégia utilizada para a análise bibliométrica deste estudo foi dividida em três etapas. Na primeira etapa, foi realizada uma busca no Banco de Dados *Web of Science* com as palavras-chave previamente estabelecidas. Os dados obtidos foram arquivados para tratamento estatístico. Na segunda etapa, foi realizado o mapeamento dos dados para eliminar duplicidade, uniformizar as grafias, dentre outros. A seguir, os dados foram tratados no *software* Excel e *VOSviewer*. Na última etapa, os resultados foram analisados para identificar tendências, estruturas intelectuais, avanços recentes e possíveis lacunas de pesquisa. O fluxograma da estratégia está descrito na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma de análise utilizada neste estudo.



Fonte: Autores (2023)

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

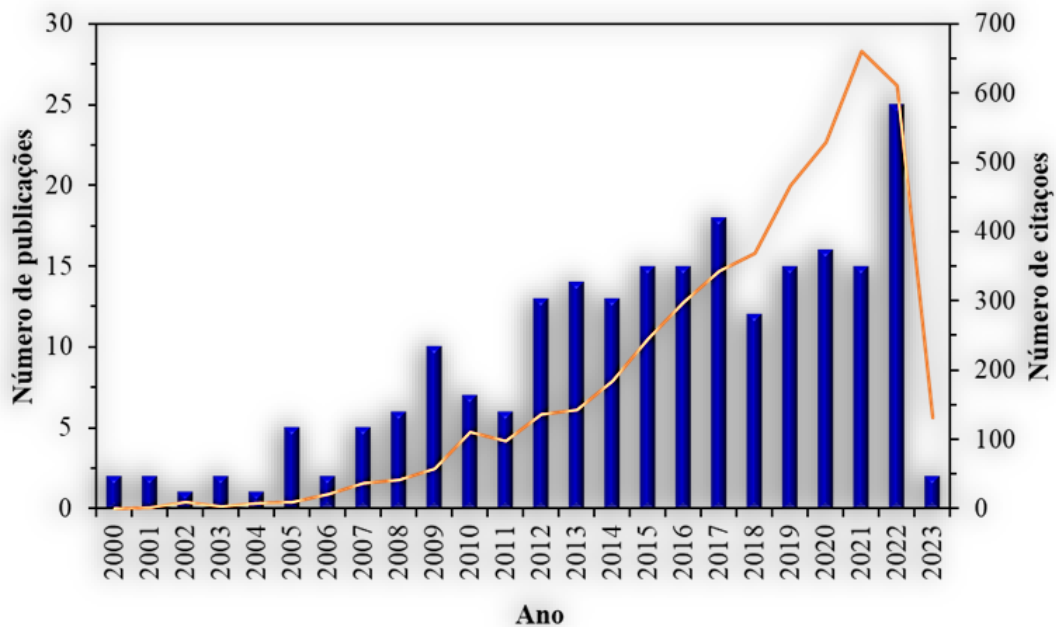
### 3.1 Evolução do número de publicações

Os primeiros registros na literatura científica sobre técnicas para determinação de cloretos em petróleo e suas frações foram encontrados no período de 1957 a 1959. Em 1957, Granatelli G. propôs a metodologia usando combustão e determinação por potenciometria (Granatelli, 1957), e YAO e Porsche (1959) adaptaram a técnica de Florescência de Raios-X para determinação de cloretos e enxofre em frações de petróleo (Yao & Porsche, 1959).



Considerando a importância da determinação de cloretos na indústria do petróleo, foi realizada uma análise bibliométrica das publicações e citações nos últimos 23 anos para identificar as perspectivas e tópicos relevantes da pesquisa na área. Inicialmente foi realizada uma análise apenas do grupo de 222 artigos que atenderam ao critério estabelecido. No período de 2000 a 2023, foi possível observar um aumento de 92% no número de publicações e citações sobre determinação de cloretos em petróleo (Figura 2). No período de 2012 a 2018, foram publicados 100 artigos apresentando uma média de aproximadamente 245 citações. Entretanto, no período de 2019 a 2021 observa-se uma estabilidade no número de publicações (média de 15 artigos) que pode estar relacionado aos efeitos da pandemia pelo vírus SARS-CoV-2 que impactou nas atividades de pesquisas nos laboratórios. Em 2022 foi registrado um pico de publicações com 25 artigos, indicando que o tema de determinação de cloretos ainda merece atenção das pesquisas científicas.

**Figura 2.** Números anuais de publicações e citações relacionadas à determinação de cloretos em petróleo no banco de dados *Web of Science* durante o período de 2000 a 2023



Fonte: Autores (2023)

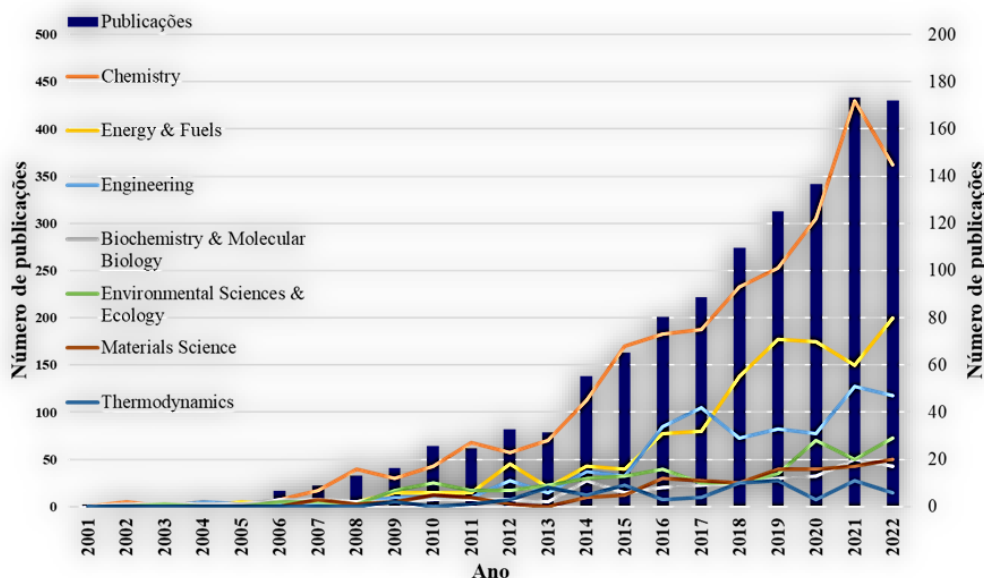
Em 23 anos de publicações nesse campo a busca estendida do WOS resultou em um total de 3687 registros (artigos, revisão, congressos e outros). Desse grupo, foram selecionados apenas os registros de artigos resultando em 3117 registros. Conforme pode ser observado na Figura 2, ocorreu um aumento das citações ao longo do período, indicando uma importância do tema.

Os 222 artigos selecionados e os 3117 registros da busca estendida foram agrupados para realizar uma análise mais abrangente dos dados. As duplicidades e artigos com informações incompletas foram excluídos. Considerando que os dados do ano de 2023 ainda estão incompletos, não foram considerados. O banco de dados resultante (3158 registros) desse tratamento foi utilizado para as próximas análises.



O WOS classifica as publicações em diversas áreas de conhecimento como química, engenharia, termodinâmica, dentre outros. Para avaliar a distribuição dos periódicos por área, foi realizado uma investigação usando o banco de dados selecionado (3158 registros). Neste grupo de publicações, de acordo com a *WOS categories*, as áreas mais representativas foram: “Chemistry”, “Energy & Fuels”, “Engineering”, “Environmental Sciences & Ecology”, “Biochemistry & Molecular Biology”, “Material Science”, “Thermodynamics”, “Science & Technology – Other Topics”, “Polymer Science” e “Geochemistry & Geophysics” (Figura 3). A área “Chemistry” lidera o número de publicações seguida de “Energy & Fuels” e “Engineering”, com um total de 1063, 512 e 339 registros, respectivamente. A área de “Environmental Sciences & Ecology” e “Biochemistry & Molecular Biology” ocupam o quarto e quinto lugar com 210 e 138 registros, respectivamente, evidenciando um aumento das preocupações ambientais. As áreas de “Material Science” (133 registros), “Thermodynamics” (78 registros), “Science & Tehnology – Other Topics” (77 registros), “Polymer Science” (57 registros) sugerem a importância do tema para desenvolvimento de novas tecnologias. Finalmente, a área de “Geochemistry & Geophysics” (49 citações), pode indicar esforços para desenvolvimento de tecnologias para os recursos não convencionais de óleo e gás.

**Figura 3.** Evolução dos números anuais de publicações e relação com as áreas de pesquisa mais representativas relacionadas à determinação de cloretos em petróleo, obtidos no banco de dados *Web of Science* durante o período de 2000 a 2022



Fonte: Autores (2023)

### 3.2 Produção e colaborações internacionais

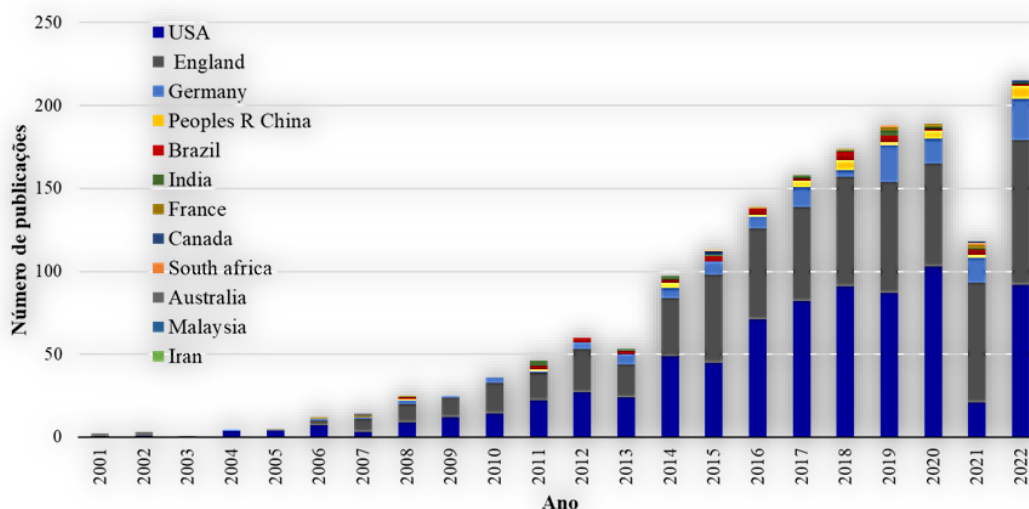
A produção dos países foi detalhada anualmente para o período de 2000 a 2020 (Figura 4). Os países com maiores registros foram: “USA” (798), “England” (705), “Germany” (137), “People R China” (35), “Brazil” (32), “India” (16), “France” (11), “Canada” (3) e “South Africa” (3). No período de 2000 a 2010, Inglaterra e Estados Unidos foram os países que lideraram a produção, com 59 e 54 registros, respectivamente, e os demais tiveram produção incipiente. A partir de 2010, ocorreu uma crescente produção até 2020, quando em 2021, observa-se



uma queda de 38%. Em 2022, os registros de publicações voltaram aos índices de 2019, com acréscimo de 20%. Nesses resultados ficou evidente o impacto negativo da pandemia na produção científica da área.

No período estudado, o Brasil inicia a contribuição com 1 registro em 2008 e, o maior número em 2018 com 5 publicações. Nos intervalos de 2007-2010, 2011-2014, 2015-2018, 2019-2022, o país produziu 1, 9, 13 e 9 publicações, respectivamente. Esses resultados podem ser atribuídos à implementação do marco legal para inovação (Lei de Inovação Federal nº 10.973/04) e Lei dos Royalties (Lei nº 12.858 de 2013) que destinava para as áreas de educação uma parcela da exploração de petróleo e gás natural. Devido à essas leis, em 2002, a empresa Petrobrás S.A. fez investimentos na infraestrutura de pesquisa das universidades brasileiras. Esses investimentos resultaram em um rápido crescimento da infraestrutura científica e tecnológica e modernização das instituições (Bueno et al., 2017). Os investimentos resultaram em condições favoráveis para o desenvolvimento de sistemas nacionais de inovação com o objetivo de valorizar recursos internos e competir internacionalmente. Entretanto, a partir de 2017 a empresa iniciou uma mudança de estratégia de negócio, o desinvestimento em programas de pesquisa e desenvolvimento e parcerias com universidades (Schutte, 2021). Esse novo cenário pode explicar o declínio da produção de artigos no período de 2018-2022

**Figura 4.** Evolução dos números anuais de publicações dos 10 países com maior relevância relacionada à determinação de cloretos em petróleo, no banco de dados *Web of Science* durante o período de 2000 a 2022



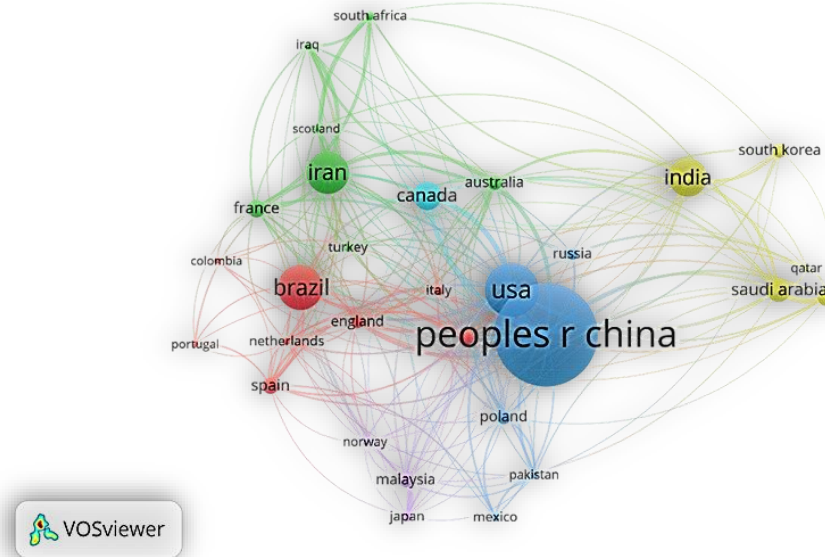
Fonte: Autores (2023)

A colaboração da pesquisa entre os países líderes no tema de cloretos em petróleo foi avaliada. A avaliação da colaboração internacional foi realizada por meio da análise bibliométrica aplicada à coautoria e o número de publicações limitadas aos parâmetros estabelecidos. Neste estudo, foram escolhidos os 30 países mais produtivos (Figura 5). O tamanho dos círculos representa a frequência de ocorrência de cada país, e as linhas curvas mostram *link strength* entre as parcerias. Os países com maiores índices de *link strength* foram: “People R China” (191), “USA” (187), “Iran” (144), “Canada” (113), “Saudi Arabia” (83), “Australia” (81), “England” (69), “France” (69), “India” (59) e “South Africa” (57).





**Figura 5.** Mapa de visualização de rede da colaboração de pesquisa entre os 30 países de maior destaque no número de registros relacionado à determinação de cloretos em petróleo, no banco de dados *Web of Science* durante o período de 2000 a 2022. As linhas mostram a colaboração em pesquisa entre os países conectados. O tamanho do nó é indicativo de colaboração de pesquisa internacional para aquele país. Cor semelhante indica interesse de pesquisa próximo.



Fonte: Autores (2023)

### 3.3 Distribuição das publicações em periódicos

O conjunto de dados selecionados de 3158 artigos foi utilizado para análise do panorama de publicações em periódicos. O resultado mostrou que os artigos foram publicados em 128 periódicos indexados no WOS. A Tabela 1 lista os 10 periódicos com maior número de publicações. Nesse grupo selecionado, apenas 2 periódicos são de acesso aberto. O *H-Index* e Índice de Impacto (IF) variam de 111-237 e 4,0-10,7, respectivamente, indicando que são periódicos de relevância no meio acadêmico. Os periódicos *Energy & Fuels* e *Journal of Molecular Liquids* apresentaram o maior número de publicações com 173 e 155, respectivamente. Além disso, os periódicos são de diversas áreas como química, engenharia, ambiental e termodinâmica, corroborando com os resultados de categorias da área.

**Tabela 1.** Grupo dos 10 periódicos indexados no *Web of Science* com maior número de publicações descritos no banco de dados selecionado, no período de 2000-2022

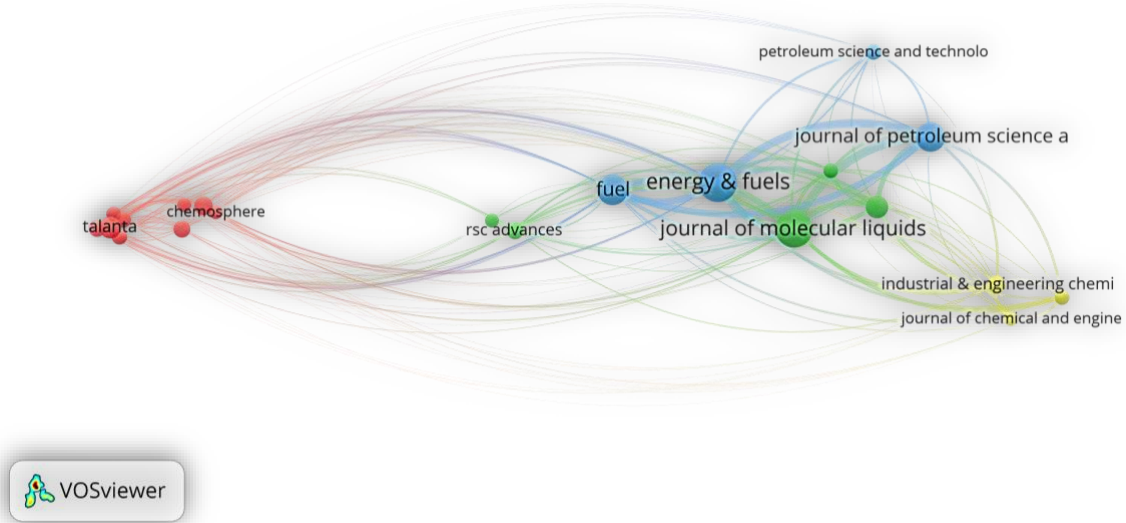
Rank	Periódico	Total de publicações	País	IF*	H-Index	Acesso aberto
1	<i>Energy &amp; Fuels</i>	173	EUA	4,654	186	Não
2	<i>Journal of Molecular Liquids</i>	155	Holanda	6,633	111	Sim
3	<i>Fuel</i>	104	Holanda	8,035	213	Não
4	<i>Journal of Petroleum Science and Engineering</i>	101	Holanda	4,97	122	Não
5	<i>Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects</i>	60	Holanda	5,518	170	Não
6	<i>Talanta</i>	54	Holanda	6,556	161	Não
7	<i>Science of The Total Environment</i>	40	Reino Unido	10,75	244	Não
8	<i>Industrial &amp; Engineering Chemistry research</i>	36	EUA	4,326	221	Não
9	<i>Journal of Chromatography A</i>	34	Holanda	4,601	237	Não
10	<i>RSC advances</i>	33	Reino Unido	4,036	148	Sim

IF: Fator de impacto



Dos 128 periódicos encontrados no grupo de dados, foram selecionados os 20 com maior número de publicações para avaliar as correlações (Figura 6). Conforme pode ser observado, são formados 4 agrupamentos, com destaque para 3 periódicos com escopo em petróleo, e 1 periódico com escopo em química analítica. Os periódicos *Journal of Molecular Liquids*, *Energy & Fuels*, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, apresentaram os maiores *link strength*, de 27117, 24543 e 22122, respectivamente. Destaca-se que o periódico *Journal of Molecular Liquids* é de acesso aberto e pode ter contribuído para a força do *Link Strength*.

**Figura 6.** Visualização da rede de cocitação dos periódicos de maior destaque relacionados à determinação de cloretos em petróleo, no banco de dados *Web of Science* durante o período de 2000 a 2022. Círculos com cores semelhantes indicam um conjunto de periódicos relacionados. O destaque dos círculos e textos em cada agrupamento representa a força de sua cocorrência, enquanto a distância dos elementos e linhas mostra a relação e ligação entre os diferentes periódicos, respectivamente.



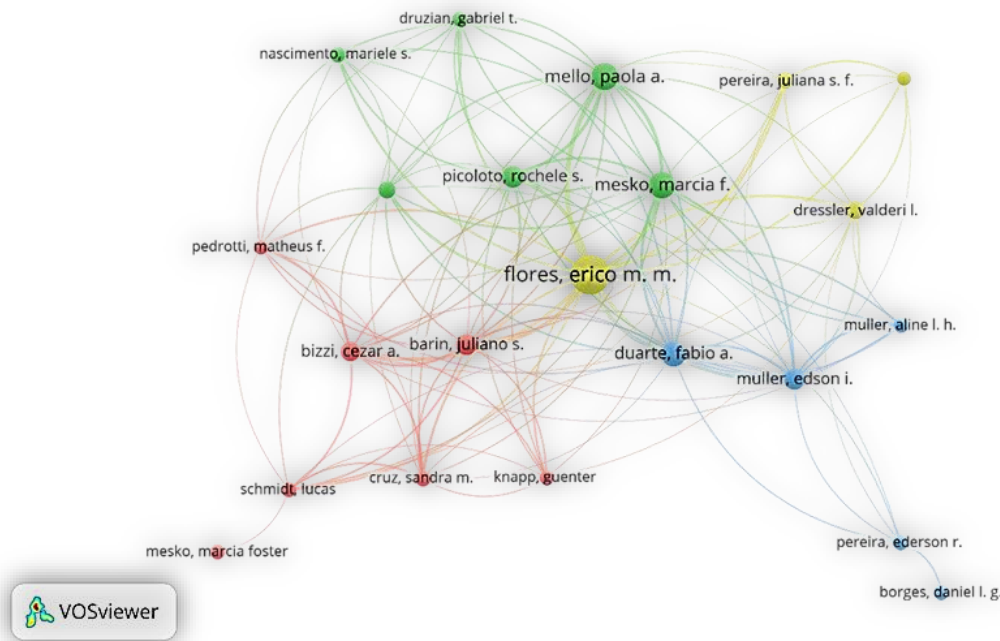
Fonte: Autores (2023)

### 3.4 Análise de citação e autoria em determinação de cloretos em petróleo

A pesquisa de citação identificou 11634 autores e foram selecionados 10% desse grupo de autores. Foram formados 4 agrupamentos com 22 itens (Figura 7). Os autores com maior *link strength* para citação foram: Flores, Erico M.M. (217), Mello, Paola A. (97), Mesko, Marcia F. (92), Duarte, Fabio A. (74), Picoloto, Rochele S. (63), Barin, Juliano S. (62), Bizzi, Cezar A. (58), Muller, Edson I. (54), Manshad, Abbas khaksar (52) e Goto, Masahiro (51). O autor Flores, Erico M.M. apresentou o maior número de citações (1524) e documentos (72) e 49,3% mais citações que segundo autor melhor posicionado. Os oito primeiros autores são brasileiros e oriundos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Esse grupo foi pioneiro na determinação de cloretos usando extração por micro-ondas e Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (*Inductively coupled plasma mass spectrometry* - ICP-MS). Os autores Nascimento, Mariele S., Druzian, Gabriel T. e Pedrotti, Matheus F., também do grupo da UFSM, são agrupados no período de 2016-2018, indicando que o *link strength* poderá aumentar.



**Figura 7.** Visualização do mapa de cocitação dos autores de maior destaque no número de registros relacionado à determinação de cloretos em petróleo, no banco de dados *Web of Science* durante o período de 2000 a 2022. A espessura das linhas que conectam dois autores indica o acúmulo de coautorias (linhas mais grossas significam mais artigos publicados), e os agrupamentos de cores ilustram os grupos de autores com alto nível de colaboração.



Fonte: Autores (2023)

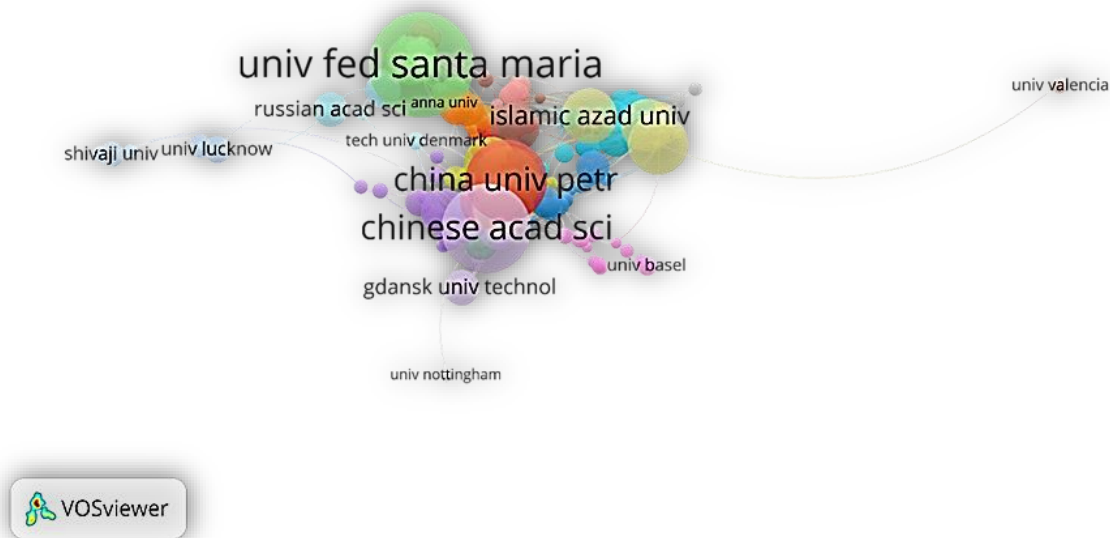
Os resultados das análises mostraram que a China liderou a produção e colaboração global enquanto o Brasil liderou o *ranking* de pesquisadores com maior número de citações. Esses resultados podem ser explicados pelos critérios de construção do banco de dados. Uma vez selecionado os artigos que atendiam o critério de palavras-chave (222), foi realizada uma busca estendida no WOS (3117) e incluído as citações dos respectivos artigos no banco de dados. O banco de dados selecionado para as análises é resultante desse conjunto de registros. Essa estratégia foi adotada para mostrar quais os pesquisadores que lideram o *ranking* e origem das produções que citam o autor. Portanto, a inovação e relevância dos trabalhos científicos brasileiros é evidenciada pelo elevado número de citações por pesquisadores de outros países.

Foi realizada uma análise das instituições de maiores impactos em pesquisa sobre determinação de cloretos em petróleo. O banco de dados apresentou um total de 2782 instituições e foram selecionadas apenas 227 instituições. As instituições de maior *link strength* foram: Universidade Federal de Santa Maria (Brasil) (88), *Chinese Academy Sciences* (China) (86), *Islamic Azad University* (Irã) (59), *University of Chinese Academy of Sciences* (China) (59), *Shiraz University* (Irã) (57), *Sharif University of Technology* (Irã) (55), *University Kwazulu-Natal* (África do Sul) (54), *China University of Petroleum* (China) (52), Universidade Federal de Pelotas (Brasil) (45) e *Universiti Teknologi Petronas* (Malásia) (39) (Figura 8). Corroborando com os resultados de maiores citações, o Brasil contribuiu com 2 instituições, mostrando a relevância dessa pesquisa desenvolvida no país. A China e Irã contribuíram com



3 instituições, respectivamente. Considerando que a China e Irã estão listados entre os maiores produtores de petróleo do mundo, 6° e 8° respectivamente, pode ser estratégico para esses países o desenvolvimento de tecnologias no setor de petróleo.

**Figura 8.** Visualização da rede de ocorrências das instituições de maior destaque no número de registros relacionado à determinação de cloretos em petróleo, no banco de dados *Web of Science* durante o período de 2000-2022. A espessura das linhas que conectam as organizações indica o acúmulo de coautorias (linhas mais grossas significam mais artigos publicados em conjunto), e os agrupamentos de cores destacam os grupos de instituições com alto nível de colaboração.



Fonte: Autores (2023)

### 3.5 Descrição dos artigos mais citados

As 10 publicações mais relevantes utilizando como parâmetro principal o escopo e valores de *link strength* desta análise bibliométrica foram apresentadas na Tabela 2. O Brasil é o único país que contribuiu nesse grupo de artigos. As publicações tiveram registro no período de 2008 a 2015, mas, devido ao caráter inovador da pesquisa, são referências que nortearam a determinação de cloretos em diversos tipos de amostras nos últimos anos. Os valores de *link strength* estão na faixa de 24 a 141. As metodologias de preparo de amostra utilizadas nesses artigos são combustão induzida por micro-ondas (MIC), pirólise, extração líquido-líquido, micro-ondas e pirolidrólise. A determinação de cloretos foi realizada por cromatografia de íons, espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com célula de reação dinâmica (DRCICP-MS), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF).



**Tabela 2.** Lista dos 10 artigos com maior número de citações no *Web of Science*, descritos no banco de dados selecionado sobre determinação de cloretos no período de 2000-2022

Rank	Título	Metodologia	Ano de publicação	Periódico	LST*	NC**
1	<i>Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion</i>	Cromatografia de íons	2008	<i>Journal of Chromatography A</i>	141	62
2	<i>Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion</i>	ICP-OES	2009	<i>Spectrochimica Acta Part B</i>	125	86
3	<i>Chlorine Determination in Petroleum Coke Using Pyrohydrolysis and DRC-ICP-MS</i>	DRCICP-MS	2008	<i>Atomic Spectroscopy</i>	88	26
4	<i>Feasibility of Microwave-Induced Combustion for Digestion of Crude Oil Vacuum Distillation Residue for Chlorine Determination</i>	ICP-OES e cromatografia de íons	2009	<i>Energy&amp; Fuels</i>	86	48
5	<i>Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination</i>	ICP-OES e cromatografia de íons	2011	<i>Analytical Methods</i>	57	32
6	<i>Microwave-Assisted Procedure for Salinity Evaluation of Heavy Crude Oil Emulsions</i>	Cromatografia de íons	2010	<i>Energy&amp; Fuels</i>	36	19
7	<i>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</i>	ICP-OES	2015	<i>Fuel</i>	36	32
8	<i>Determination of chloride in brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking</i>	Cromatografia de íons	2016	<i>Journal of Chromatography A</i>	28	37
9	<i>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</i>	Fluorescência de raios X por energia dispersiva	2011	<i>Spectrochimica Acta Part B</i>	24	21
10	<i>Measuring Salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure</i>	Método de Mohr	2008	<i>Fuel</i>	24	27

LST\*: link strength total

NC\*\*: Número de citações

O artigo de maior *link strength* foi *Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion*, publicado no periódico *Journal of Chromatography A* em 2008 (Pereira, et al., 2008). Esse artigo tem valor de *link strength* de 118. Nesse artigo, os autores utilizaram a combustão induzida por micro-ondas para digestão de coque de petróleo em vasos fechados para posterior determinação de cloreto por cromatografia de íons. A precisão foi avaliada usando materiais de referência certificados com



concordância de 98%, usando água como solução absorvente na etapa de refluxo. O limite de quantificação do método foi de  $3,8 \mu\text{g g}^{-1}$  para cloreto. O segundo artigo de maior *link strength* (125) foi *Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion*, publicado no periódico *Spectrochimica Acta Part B* (Pereira et al., 2009). Esse artigo também utilizou a metodologia de combustão induzida por micro-ondas. A amostra usada para esta investigação foi petróleo extrapesado e a determinação de cloretos por ICP-OES. Os limites de detecção por ICP OES foi de  $12 \mu\text{g g}^{-1}$  para cloreto.

A análise de cloreto em amostras de coque de petróleo é estratégica. O coque é um produto do processo de refino do petróleo e a quantidade de cloretos na amostra depende da origem do petróleo. Muitos dos problemas de corrosão e formação de incrustação nos diversos equipamentos das refinarias, devem-se à presença de sais de cloreto e sedimentos no petróleo e seus derivados. A decomposição térmica de sais de cloreto depositados nas tubulações das refinarias, levando à formação de ácido clorídrico, pode causar corrosão nos equipamentos de destilação (Mitra et al., 2022; Speight, 2014). O coque é um produto amplamente usado como combustível, fabricação de eletrodos e outros produtos. Contribuindo com uma metodologia para determinação de cloretos nesse tipo de amostra, o artigo *Chlorine Determination in Petroleum Coke Using Pyrohydrolysis and DRC-ICP-MS* é o terceiro artigo de maior *link strength* (88) (Antes et al., 2008). Publicado no periódico *Atomic Spectroscopy* em 2008, os autores propõem uma metodologia usando piroidrólise para decomposição de coque de petróleo (com baixa concentração de cloro) e determinação de cloro por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com célula de reação dinâmica (DRCICP-MS). O limite de quantificação de cloro no coque de petróleo foi de  $3,9 \mu\text{g g}^{-1}$ .

O resíduo de destilação a vácuo de petróleo (RDV) são amostras relacionadas aos produtos de fundo do processo de destilação. A determinação de cloretos em RDV é de grande preocupação para o controle de processo em refinarias de petróleo. O artigo *Feasibility of Microwave-Induced Combustion for Digestion of Crude Oil Vacuum Distillation Residue for Chlorine Determination* propôs um método para determinar cloro para RDV (Pereira et al., 2009). Esse foi publicado no periódico *Energy & Fuels* e tem valor de *link strength* de 86. Os autores utilizaram o método de combustão induzida por micro-ondas (MIC) para a digestão do RDV e posteriormente determinou cloro por ICP-OES e cromatografia de íons. Segundo os autores, as amostras usadas na investigação foram enriquecidas com material de referência certificado (BCR 181 e NIST 1634c) e a recuperação de cloro foi observada na faixa de 98,4 a 100,2%.

Considerando a complexidade de amostras de petróleo pesado, outra metodologia foi proposta para determinação de cloreto. O artigo *Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination* (Antes et al., 2011) desenvolveu um método para determinação de cloro em petróleo pesado utilizando piroidrólise para decomposição de amostras. O cloro foi determinado usando cromatografia de íons e ICP-OES. Segundo os



autores, a precisão foi avaliada por análise de material de referência certificado (NIST 1634c) e os resultados obtidos foram concordantes com o método ASTM D6470. Considerando a importância do petróleo pesado, outra metodologia para determinação de cloretos nesse tipo de amostra foi descrita no artigo *Microwave-Assisted Procedure for Salinity Evaluation of Heavy Crude Oil Emulsions* (Moraes et al., 2010). Nesse artigo os autores usaram um procedimento para extração de sais de emulsões produzidas por petróleo pesado e aplicaram radiação micro-ondas. A determinação de cloreto foi realizada por cromatografia de íons e a eficiência de extração descrita superior a 95%.

O artigo *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* apresentou outra estratégia para determinação de cloretos (Souza et al., 2015). Os autores quantificaram os principais contra-íons de cloreto (Na, Ca, Mg, Sr e Fe) usando ICP-OES após extração com solvente quente usando o método ASTM D6470 modificado. Os autores observaram uma concordância de resultados entre os métodos de titulação potenciométrica e ICP-OES.

O artigo *Determination of chloride in Brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking* (Robaina et al., 2016) apresentou outra abordagem para a determinação de cloretos. Os autores desenvolveram um método de extração induzida por quebra de emulsão óleo/água para a determinação de cloretos em petróleo. A determinação de cloretos foi realizada por cromatografia de íons. Segundo os autores, o limite de detecção e quantificação foram de  $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$  NaCl e  $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$  NaCl, respectivamente.

Considerando a simplificação do processo analítico, o artigo *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* foi descrito por autores brasileiros (Doyle et al., 2011). Nesse artigo, foi proposto uma metodologia para quantificar baixas concentrações de cloro no petróleo usando fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDXRF). Segundo os autores, o método apresentou uma resposta linear que abrangeu a faixa de 8 a  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  de cloro.

A técnica de micro-ondas também é utilizada no artigo *Measuring Salinity in crude oils: evaluation of methods and an improved procedure* (Fortuny et al., 2008). Os autores usaram a estratégia de formar uma emulsão água/óleo e seguida de quebra por irradiação de micro-ondas para medir a salinidade da água de lavagem. O sal foi caracterizado pelo método de Mohr.

A seleção do grupo de artigos corrobora com os resultados de autores e instituições mais citadas, considerando que 6 artigos são de coautoria do pesquisador Flores, Erico M.M. e tem origem na UFSM. Esse grupo de 10 artigos com maiores valores de *link strength* ilustraram o desafio da determinação de cloretos em amostras complexas como o petróleo. No que diz respeito à instrumentação para determinação de cloretos, a complexidade da matriz de petróleos apresenta consideráveis limitações para a aplicação da tecnologia analítica atual (Gajdosechova et al., 2021; Flores et al., 2020). O surgimento de novos tipos de petróleo e



limitações técnicas dos equipamentos, apesar das metodologias propostas, indicam que a determinação de cloretos nessa matriz ainda é um tema para desenvolvimento e inovação.

### 3.6 Palavras-chave emergentes e com maior coocorrência

As palavras-chave são termos altamente concisos que estão relacionados ao conteúdo de uma pesquisa ou artigo. A avaliação estatística de palavras-chave é uma importante ferramenta para identificar os tópicos relevantes de pesquisa e perspectivas para um campo de pesquisa, além de essenciais para monitorar o desenvolvimento da ciência (Li et al., 2018). No banco de dados foram encontradas 7137 palavras-chave de autores e, desse conjunto, foram selecionadas as 10 palavras-chave com maior coocorrência (Tabela 3). As palavras-chave “*interfacial-tension*”, “*enhanced oil-recovery*”, “*ionic liquids*”, “*adsorption*”, “*surfactant*” e “*crude oil*”, apresentaram as maiores coocorrências e *link strength*. As palavras-chave de maior coocorrência estão presentes em artigos da área de recuperação de petróleo.

A produção mundial de petróleo atualmente é proveniente em grande parte de campos maduros e em declínio. Para atender à demanda, os produtores podem aumentar a produção nos campos de petróleo ou desenvolver novos reservatórios. Normalmente, a recuperação primária e secundária de petróleo explora menos da metade do óleo original do local. Devido à molhabilidade da rocha, heterogeneidade e padrões dos poços, ainda existe óleo residual e técnicas de recuperação avançada de petróleo são desenvolvidas para esse fim. Vários produtos químicos, como polímeros, surfactantes, sais e álcalis, líquidos iônicos, são aplicados em campos petrolíferos para recuperação de óleo (Jafarbeigi et al., 2023). Novos materiais como nanopartículas e nanocompósitos também mostraram potencial (Liu et al., 2021). A maioria desses materiais altera a tensão interfacial óleo-água ou a molhabilidade da rocha ou ambos (Al-Azani et al., 2022). Portanto, ainda existem muitos desafios que precisam ser superados na área de recuperação avançada de petróleo e a seleção das palavras-chave corroboram com essa tendência de investigação por parte dos pesquisadores.

**Tabela 3.** Grupo de palavras-chave de autor com maior coocorrência e *link strength* no *Web of Science*, descritos no banco de dados selecionado sobre determinação de cloretos no período de 2000-2022

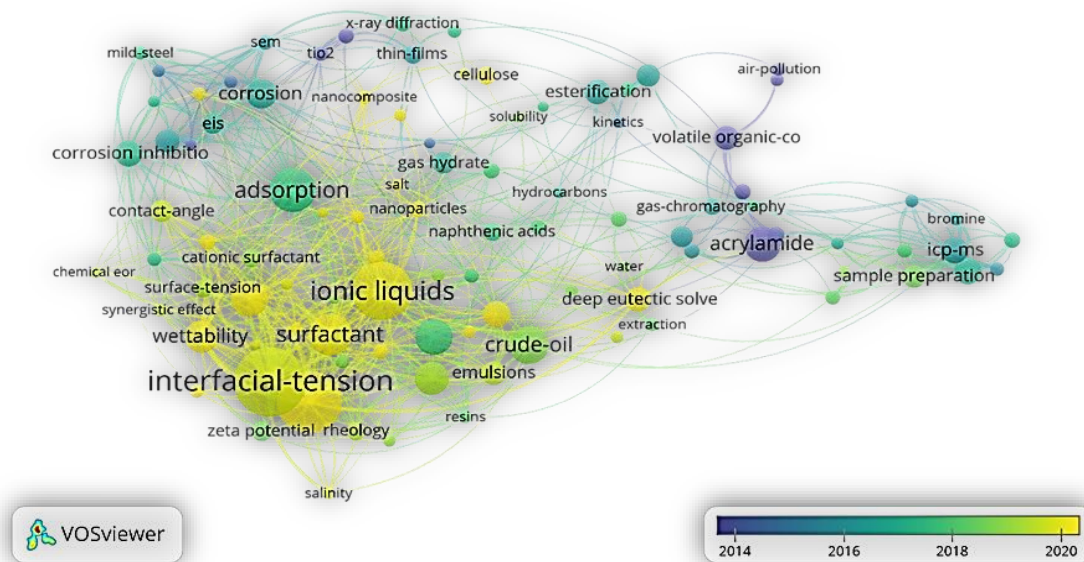
Rank	Palavra-chave	Coocorrências	Link Strength
1	<i>Interfacial-tension</i>	149	371
2	<i>Enhanced oil-recovery</i>	127	305
3	<i>Ionic liquids</i>	116	195
4	<i>Adsorption</i>	80	158
5	<i>Surfactant</i>	74	164
6	<i>Crude-oil</i>	64	111
7	<i>Asphaltene</i>	59	116
8	<i>Wettability alteration</i>	59	144
9	<i>Acrylamide</i>	58	48
10	<i>Heavy crude-oil</i>	53	100





A análise de rede das palavras-chave apresentou 8 agrupamentos e distribuindo em conexões e período de 2014-2020 (Figura 9). Uma relação complexa e estreita foi formada entre as palavras-chave. Cada círculo representa uma palavra-chave e o tamanho do círculo reflete o número de coocorrências de uma palavra-chave. A conexão significa uma relação de coocorrência entre duas palavras-chave, e a cor representa o agrupamento da palavra-chave (tópico de pesquisa). O maior agrupamento contém 24 itens e contém palavras-chave como “acrylamide”, “demulsification”, “heavy crude-oil” e “emulsions”. O segundo maior agrupamento (19 itens) contém palavras-chave como “corrosion”, “corrosion inhibition” e “adsorption”. O terceiro maior agrupamento (14 itens) contém palavras-chave como “cellulose”, “gas-hydrate”, “silica” e “electrolytes”. O agrupamento que contém os itens destacados no período de 2019 e 2020 engloba as palavras-chave “chemical enhance oil recovery”, “contact-angle”, “enhanced oil-recovery”, “interfacial-tension”, “salinity”, “smart water”, “surfactante flooding”, “wettability” e “wetability alteration” (Figura 9). Esse conjunto de palavras-chave estão relacionados a processos de recuperação avançada de petróleo (Jafarbeigi et al., 2023). Esse resultado sugere que essas palavras-chave possivelmente serão os tópicos de pesquisa para avanços tecnológicos e sustentáveis no processo de recuperação de petróleo (Mariyate et al., 2023).

**Figura 9.** Rede de ocorrências palavras-chave de autor com maior destaque no número de registros relacionado à determinação de cloretos em petróleo, no banco de dados *Web of Science* durante o período de 2000-2022. Círculos com cores semelhantes indicam um conjunto de palavras-chave relacionadas. O destaque dos círculos e textos em cada agrupamento representa a força de sua coocorrência, enquanto a distância dos elementos e linhas mostra a relação e ligação entre as diferentes palavras-chave, respectivamente.

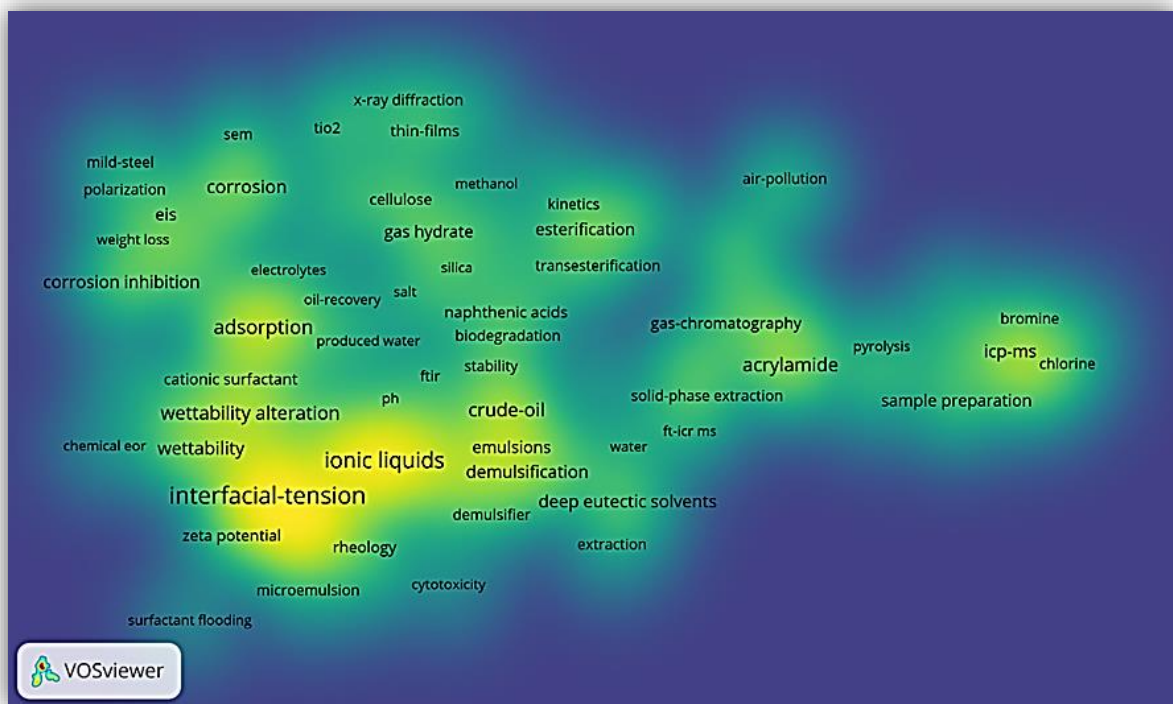


Fonte: Autores (2023)



A análise das palavras-chave sugere que o foco das pesquisas está direcionado para temas ligados à recuperação de óleo e seus desafios. A identificação dos termos e tópicos emergentes e de maior frequência é a chave para entender o desenvolvimento de um campo de pesquisa. Conforme a área de pesquisa se desenvolve, os pesquisadores realizam um intenso trabalho para gerar e acumular conhecimento. Conseqüentemente, essa estratégia resulta no amadurecimento e crescimento de uma determinada área. Identificar os pontos críticos de um domínio de pesquisa ajuda a rastrear as tendências e entender melhor o campo. A Figura 10 apresenta os termos mais quentes, que são termos gerais como tensão superficial, líquidos iônicos, emulsão, desemulsificação, adsorção, potencial zeta e molhabilidade. Observa-se que outras palavras são menos utilizadas, indicando uma diminuição na prioridade na investigação desses temas de pesquisa. O tamanho da fonte dos termos representa o avanço relativo e o significado de um termo.

**Figura 10.** Visualização de densidade para palavras-chave identificadas em publicações no banco de dados *Web of Science* no período de 2000-2022, relacionadas à determinação de cloretos em petróleo. O aumento progressivo da densidade é indicado por uma coloração amarela mais profunda. Pontos de cores mais intensas indicam um número maior de ocorrências de palavras-chave.



Fonte: Autores (2023)

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, a análise bibliométrica foi realizada em total de 3339 artigos relacionados à determinação de cloretos em petróleo no período de 2000 a 2023. Um aumento constante foi observado na produção de publicações, com extensa colaboração internacional nos últimos 23 anos. A taxa de crescimento do número de artigos publicados de 2000 a 2019 foi de 92%. No ano de 2021 ocorreu um decréscimo de aproximadamente 37% na produção de artigos que pode ser atribuído aos efeitos da pandemia.



Os resultados da análise bibliométrica indicaram que a pesquisa na aplicação da determinação de cloretos está crescendo, com aumento anual de publicações na área. Além disso, identificou que o tema é interdisciplinar, com publicações em diferentes áreas do conhecimento. A China lidera a produção e colaboração global. O Brasil lidera o *ranking* de pesquisadores com maior número de citações. Portanto, a inovação e relevância dos trabalhos científicos brasileiros é evidenciada pelo elevado número de citações por pesquisadores de outros países. As palavras-chave emergentes foram: “tensão superficial”, “líquidos iônicos”, “emulsão”, “desemulsificação”, “adsorção”, “potencial zeta” e “molhabilidade”. Esse grupo de termos sugere que os esforços da pesquisa estão focados na área de recuperação avançada de petróleo.

A utilização de apenas um banco de dados pode ser uma limitação deste estudo bibliométrico. Publicações relevantes que não estão registradas no WOS podem ter sido desconsideradas. Em pesquisas futuras, sugere-se ampliar a busca utilizando dois ou mais de banco de dados. Além disso, recomenda-se a utilização de ferramentas de tratamento de texto para filtrar de forma objetiva as informações.

Esta análise bibliométrica pode ajudar os pesquisadores a entender o panorama atual de conhecimento no campo da determinação de cloretos em petróleo e orientar futuras agendas de pesquisa. Os desafios para determinação analítica de cloretos inorgânicos podem ser uma oportunidade para desenvolvimento de novas tecnologias e temas de pesquisa.

## 5 AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 313272/2019-0 /DT; 302545/2022-0/DT), à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) (TO 164/2022, 313/2022 e 1092/2022) pelo apoio.

## REFERÊNCIAS

- Adeyemo, D. J., Umar, I. M., Funtua, I. I., Thomas, S. A., & Agbaji, E. B. (2006). Trace Multielement Content of Some Crude Oils by Instrumental Neutron Activation Analysis Techniques. *Instrumentation Science & Technology*, 32(6), 681–687. <https://doi.org/10.1081/CI-200037038>
- Agência Nacional de Petróleo. (2022). *Anuário Estatístico 2022*. Recuperado de <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/anuario-estatistico-2022>
- Aguiar, D. V. A. de., Lima, G. da S., Silva, R. R., da., Medeiros, I., Jr., Gomes, A. de O., Mendes, L. A. N., & Vaz, B. G. (2022). Comprehensive composition and comparison of acidic nitrogen- and oxygen-containing compounds from pre- and post-salt Brazilian crude oil samples by ESI (-) FT-ICR MS. *Fuel*, 326, 125129. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125129>
- Al-Azani, K., Abu-Khamsin, S., Al-Abdrabalnabi, R., Kamal, M. S., Patil, S., Zhou, X., Hussain, S. M. S., & Al Shalabi, E. (2022). Oil Recovery Performance by Surfactant Flooding: A Perspective on Multiscale Evaluation Methods. *Energy Fuels*, 36, 13451–13478. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02544>
- Antes, F. G., Duarte, F. A., Paniz, J. N. G., Santos, M. de F. P., Guimarães, R. C. L., Flores, E. M. M., & Dressier, V. L. (2008). Chlorine determination in petroleum coke using pyrohydrolysis and DR-ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 29(5), 157–164. <https://doi.org/10.46770/AS.2008.05.001>
- Antes, F. G., Santos, M. de F. P., Guimarães, R. C. L., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., & Dressler, V. L. (2011). Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination. *Analytical Methods*, 3, 288–293. <https://doi.org/10.1039/c0ay00463d>
- Aria, M., & Cuccurullo, C. (2017). *bibliometrix: An R-*



- tool for comprehensive science mapping analysis. *Journal of Informetrics*, 11(4), 959-975. <https://doi.org/10.1016/J.JOI.2017.08.007>
- American Society for Testing and Materials. (2019). *Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)* (ASTM standart No. D3230-13:2019). <https://doi.org/10.1520/D3230-19>
- American Society for Testing and Materials. (2020). *Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method)* (ASTM standart No. D6470-99:2020). <https://doi.org/10.1520/D6470-99R20>
- American Society for Testing and Materials. (2023). *Standard Test Methods for Chloride Ion in Water* (ASTM standart No. D512-12:2023). <https://doi.org/10.1520/D0512-23>
- Bireselioglu, M. E., Demir, M. H., Solak, B., Kayacan, A., & Altinci, S. (2020). Investigating the trends in arctic research: The increasing role of social sciences and humanities. *Science of The Total Environment*, 729, 139027. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.139027>
- Bueno, C. da S., Sattamini, S. R., Santa Anna, L. M. M., Silveira, J. M. F. J. da., Buainain, A. M., & Poz, M. E. S. D. (2017). Rede de cooperação tecnológica da petrobras e universidades e das suas áreas de tecnologia: panorama atual e perspectivas. *Revista Iniciativa Econômica*, 3(1), 66-89. Recuperado de <https://periodicos.fclar.unesp.br/iniciativa/article/view/10970/7483>
- Campos, A. F., Cassella, A. R., & Cassella, R. J. (2020). 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*, 34(6), 6844-6850. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00425>
- Coutinho, D. M., França, D., Vanini, G., Gomes, A. O., & Azevedo, D. A. (2022). Understanding the molecular composition of petroleum and its distillation cuts. *Fuel*, 311, 122594. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122594>
- Doyle, A., Saavedra, A., Tristão, M. L. B., Nele, M., & Aucélio, R. Q. (2011). 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*, 66(5), 368-372. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.05.001>
- 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. (2020). 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 and Fuels*, 34(2), 1309-1316. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03087>
- 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. de F. P. (2022). Effects of calcium, magnesium, and strontium chlorides in determining the total acid number using potentiometric titration. *Fuel*, 311(1), 122522. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.122522>
- Flores, E. M. M., Mello, P. A., Krzyzaniak, S. R., Cauduro, V. H., & Picoloto, R. S. (2020). Challenges and trends for halogen determination by inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Rapid communications in mass spectrometry: RCM*, 34 Suppl 3, e8727. <https://doi.org/10.1002/rcm.8727>
- Fortuny, M., Silva, E. B., Filho, A. C., Melo, R. L. F. V., Nele, M., Coutinho, R. C. C., & Santos, A. F. (2008). Measuring Salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure. *Fuel*, 87(7), 1241-1248. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.013>
- Fu, H.-Z., Wang, M.-H., & Ho, Y.-S. (2013). Mapping of drinking water research: A bibliometric analysis of research output during 1992-2011. *Science of The Total Environment*, 443, 757-765. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.11.061>
- Gab-Allah, M. A., Goda, E. S., Shehata, A. B., & Gamal, H. (2020). Critical Review on the Analytical Methods for the Determination of Sulfur and Trace Elements in Crude Oil. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 50(2), 161-178. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1599278>
- Gajdosechova, Z., Dutta, M., Lopez-Linares, F., Mello, P. de A., Iop, G. D., Flores, E. M. M., Mester, Z., & Pagliano, E. (2021). Determination of chloride in crude oil using isotope dilution GC-MS: A comparative study. *Fuel*, 285, 119167. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119167>
- Gazulla, M. F., Ventura, M. J., Orduña, M., Rodrigo, M., & Torres, A. (2022). Determination of trace metals by ICP-OES in petroleum cokes using a novel microwave assisted digestion method. *Talanta Open*, 6, 100134. <https://doi.org/10.1016/J.TALO.2022.100134>
- Granatelli, L. (1957). Determination of Organically Bound Chlorine in Petroleum Fractions with Oxyhydrogen Burner. *Analytical Chemistry*, 29(2), 238-241. <https://doi.org/10.1021/AC60122A017>
- Gray, M. R., Eaton, P. E., & Le, T. (2008). Inhibition and Promotion of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil and Heavy Oil. *Petroleum Science and Technology*, 26(16), 1934-1944. <https://doi.org/10.1080/10916460701428607>
- Holkem, A. P., Voss, M., Schlesner, S. K., Helfer, G. A., Costa, A. B., Barin, J. S., Müller, E. I., & Mello, P. A. (2021). A green and high throughput method for salt



- determination in crude oil using digital image-based colorimetry in a portable device. *Fuel*, 289, 119941. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119941>
- Jafarbeigi, E., Ayatollahi, S., Ahmadi, Y., Mansouri, M., & Dehghani, F. (2023). Identification of novel applications of chemical compounds to change the wettability of reservoir rock: A critical review. *Journal of Molecular Liquids*, 371, 121059. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121059>
- Katona, R., Krójer, A., Locskai, R., Bátor, G., & Kovács, T. (2021). Comparison of analytical methods for measuring chloride content in crude oil. *Applied Radiation and Isotopes Journal*, 170, 109594. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109594>
- Li, N., Han, R., & Lu, X. (2018). Bibliometric analysis of research trends on solid waste reuse and recycling during 1992–2016. *Resources, Conservation and Recycling*, 130, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.008>
- Liu, K., Du, H., Zheng, T., Liu, H., Zhang, M., Zhang, R., Li, H., Xie, H., Zhang, X., Ma, M., & Si, C. (2021) Recent advances in cellulose and its derivatives for oilfield applications. *Carbohydr Polym*, 259, 117740. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117740>
- Mariyate, J., & Bera, A. (2023). Paradigm shift towards the sustainability in upstream oil industry for enhanced recovery - A state-of-art review. *Journal of Cleaner Production*, 386, 135784. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135784>
- Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., & Flores, E. M. M. (2012). Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil — A review. *Analytica Chimica Acta*, 746, 15-36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.08.009>
- Mitra, S., Sulakhe, S., Shown, B., Mandal, S., & Das, A. K. (2022). Organic chlorides in petroleum crude oil: Challenges for refinery and mitigations. *ChemBioEng Reviews*, 9(3), 319-332. <https://doi.org/10.1002/CBEN.202100046>
- Moraes, D. P., de, Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Santos, M. de F. P. dos., Guimar, R. C. L., Barin, J. S., Mesko, M. F., Paniz, J. N. G., & Flores, E. M. M. (2010). Microwave-Assisted Procedure for Salinity Evaluation of Heavy Crude Oil Emulsions†. *Energy and Fuels*, 24(4), 2227-232. <https://doi.org/10.1021/ef9007906>
- Nelson, J., Poirier L., & Lopez-linares, F. (2019). Determination of chloride in crude oils by direct dilution using inductively coupled plasma tandem. *J. Anal. At. Spectrom.*, 34, 1433-1438. <https://doi.org/10.1039/c9ja00096h>
- Pagliano, E., Gajdosechova, Z., Lopez-Linares, F., & Mester, Z. (2021). Conversion of inorganic chlorides into organochlorine compounds during crude oil distillation: Myth or reality?. *Energy and Fuels*, 35(1), 894–897. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C03702>
- Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Dressler, V. L., & Flores, E. M. M. (2008). Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. *Journal of Chromatography A*, 1213(2), 249-252. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2008.10.079>
- Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Duarte, F. A., Santos, M. de F. P., Guimarães, R. C. L., Knapp, G., Dressler, V. L., & Flores, E. M. M. (2009). Feasibility of microwave-induced combustion for digestion of crude oil vacuum distillation residue for chlorine determination. *Energy and Fuels*, 23(12), 6015–6019. <https://doi.org/10.1021/ef900707n>
- Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., & Flores, E. M. M. (2009). Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 64(6), 554-558. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.01.011>
- Robaina, N. F., Feiteira, F. N., Cassella, A. R., & Cassella, R. J. (2016). Determination of chloride in brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking. *Journal of Chromatography A*, 1458, 112-117. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.066>
- Santana, A. P. R., Nascimento, P. de A., Guimarães, T. G. S., Menezes, I. M. N. R., Andrade, D. F., Oliveira, A., & Gonzalez, M. H. (2022). (Re)thinking towards a sustainable analytical chemistry: Part I: Inorganic elemental sample treatment, and Part II: Alternative solvents and extraction techniques. *Trends in Analytical Chemistry*, 152, 116596. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116596>
- Schutte, G. R. (2021). A economia política do conteúdo local no setor petrolífero de Lula a Temer. *Economia e Sociedade*, 30(1), 115-140. <https://doi.org/10.1590/1982-3533.2020V30N1ART06>
- Seeger, T. S., Muller, E. I., Mesko, M. F., & Duarte, F. A. (2019). Magnesium and calcium determination in desalted crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fuel*, 236, 1483-1488. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.108>
- Shishkova, I., Stratiev, D., Kolev, I. V., Nenov, S., Nedanovski, D., Atanassov, K., Ivanov, V., & Ribagin, S. (2022). Challenges in petroleum characterization— A review. *Energies*, 15(20), 7765. <https://doi.org/10.3390/en15207765>
- Silva, F. A., Rigui, B. R., Andriolli, C. R., Flores, E. M. M., Mello, P. A., & Picoloto, R. S. (2023). A miniaturized liquid-liquid extraction method for further Na, K, Ca, and Mg determination in crude oil



by FAAS. *Talanta*, 257, 124297. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2023.124297>

Soares, A. S. F., Marques, M. R. da C., & Costa, L. da C. (2023). Physical-chemical characterization and leaching studies involving drill cuttings generated in oil and gas pre-salt drilling activities. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 17899-17914. <https://doi.org/10.1007/S11356-022-23398-7>

Souza, M. de O., Ribeiro, M. A., Carneiro, M. T. W. D., Athayde, G. P. B., Castro, E. V. R. de., Silva, F. L. F. da., Matos, W. O., & Ferreira, R. de Q. (2015). 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*, 154, 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.079>

Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum*. 5th ed. Cengage Learning.

Stratiev, D., Shishkova, I., Dinkov, R., Nenov, S., Sotirov, S., Sotirova, E., Kolev, I., Ivanov, V., Ribagin, S., Atanassov, K., Stratiev, D., Yordanov, D., & Nedanovski, D. (2023). Prediction of petroleum viscosity from molecular weight and density. *Fuel*, 331(P1), 125679. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125679>

Suliman, M. A., Olarewaju, A., Basheer, C., & Lee, H. K. (2021). Microextraction and its application for petroleum and crude oil samples. *Journal of Chromatography A*, 1636, 461795.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461795>

Synnestvedt, M. B., Chen, C., & Holmes, J. H. (2005). CiteSpace II: visualization and knowledge discovery in bibliographic databases. *AMIA Annu Symp Proc.*, 2005, 724-728. Recuperado de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1560567/>

Van Eck, N. J., & Waltman, L. (2010). Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics*, 84(2), 523-538. <https://doi.org/10.1007/S11192-009-0146-3>

Wu, B., Li, Y., Li, X., Zhu, J., Ma, R., & Hu, S. (2018). Organochlorine compounds with a low boiling point in desalted crude oil: Identification and conversion. *Energy and Fuels*, 32(6), 6475-6481. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.8B00205>

Yao, T. C., & Porsche, F. W. (1959). Determination of sulfur and chlorine in petroleum liquids by X-Ray fluorescence. *Analytical Chemistry*, 31(12), 2010-2012. <https://doi.org/10.1021/ac60156a038>

