

**DANIEL MARES BRUM**

**EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO: UMA NOVA  
ESTRATÉGIA PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇOS EM  
AMOSTRAS DE ÓLEO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2011**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

B893e  
2011

Brum, Daniel Mares, 1981-  
Extração induzida por quebra de emulsão : uma nova  
estratégia para determinação de metais traços em amostras de  
óleo / Daniel Mares Brum. – Viçosa, MG, 2011.  
xxi, 136f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Cláudio Ferreira Lima.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 126-136

1. Metais - Análise. 2. Óleo - Emulsão. 3. Óleo -  
Amostragem - Análise. I. Universidade Federal de Viçosa. II.  
Título.

CDD 22. ed. 545

**DANIEL MARES BRUM**

**EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO: UMA NOVA  
ESTRATÉGIA PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇOS EM  
AMOSTRAS DE ÓLEO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 19 de julho de 2011.

---

Felipe Silva Semaan

---

Clésia Cristina Nascentes

---

Antônio Augusto Neves

---

Ricardo Jorgensen Cassella  
(Coorientador)

---

Cláudio Ferreira Lima  
(Orientador)

*Dedico este trabalho aos meus pais, Ary e Zilda, minha irmã, Carolina, por estarem sempre presentes em todos os momentos de minha vida.*

*Em especial ao meu irmão Júnior, pelo apoio, incentivo e pela sua amizade.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço acima de tudo a Deus por me conceder essa oportunidade  
À CAPES pelo apoio financeiro, pois sem ele esse trabalho não teria  
como ser realizado.

Agradeço aos meus pais por me acompanharem em todos os momentos  
de minha vida com amor, amizade e ensinamento. Aos meus irmãos que com  
certeza estão vibrando com essa conquista.

A Aline que apesar da distância sempre esteve ao meu lado e me  
incentivou durante todo este trabalho.

Aos meus orientadores da Universidade Federal de Viçosa Prof. Dr.  
Claudio Ferreira Lima e Prof. Dr. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

Ao Prof. Dr Ricardo Cassella não apenas pela orientação, mas também  
pela amizade, incentivo e, principalmente, pela confiança em meu trabalho e na  
minha pessoa.

A minha família em Niterói, meus padrinhos Borba e Fátima. Meus irmãos  
André, Romulo, Rodrigo e Thiago pela amizade e pelos grandes momentos que  
passamos juntos.

Aos amigos do Laboratório de Espectroanalítica Aplicada em especial ao  
Carlos, Luiz e Nicolle. E a todos os outros que não citei aqui.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	x
LISTA DE FIGURAS .....	xii
RESUMO .....	xvi
ABSTRACT .....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Metais em Petróleo e Derivados .....	1
1.2. Procedimentos analíticos de preparo de amostras .....	4
1.2.1. Diluição com solventes.....	5
1.2.2. Métodos de digestão .....	6
1.2.3. Extração do Analito .....	7
1.2.4. Emulsão e microemulsão .....	8
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	10
3. OBJETIVO GERAL .....	20
4. DETERMINAÇÃO DE Cu, Fe, Ni e Pb EM ÓLEO DIESEL POR GFAAS APÓS EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO .....	21
4.1. Introdução .....	21
4.2. Objetivos do capítulo .....	23
4.3. Materiais e métodos.....	23

4.3.1 Instrumentação.....	23
4.3.2. Reagentes e soluções.....	24
4.3.3. Limpeza da Vidraria.....	25
4.3.4. Procedimento para extração induzida por quebra de emulsão .....	26
4.3.5. Determinação de metais por GFAAS .....	27
4.4. Resultados e discussão .....	28
4.4.1. Programa de Temperatura .....	28
4.4.2. Influência da concentração de surfactante .....	33
4.4.3. Influência da concentração de ácido nítrico .....	36
4.4.4. Avaliação da eficiência da extração .....	39
4.4.5. Figuras de mérito e aplicação da metodologia .....	41
4.5. Conclusões .....	50
5. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA PARA DETERMINAÇÃO DE ZINCO EM ÓLEO DIESEL POR FAAS UTILIZANDO A QUEBRA DE EMULSÃO COMO ESTRATÉGIA DE PREPARO DAS AMOSTRAS .....	51
5.1. Introdução.....	51
5.2. Objetivos.....	53
5.3. Materiais e métodos.....	54
5.3.1 Instrumentação.....	54
5.3.2 Reagentes e soluções.....	55
5.3.3. Procedimento para extração induzida por quebra de emulsão .....	56
5.3.4. Estratégia da otimização multivariada .....	57
5.4. Resultados e discussão .....	58
5.4.1. Avaliação do sistema usado para determinação de Zn por FAAS ...	58
5.4.2. Otimização multivariada da extração induzida por quebra de emulsão .....	59
5.4.3. Determinação do ponto crítico (condições ótimas).....	68

5.4.4. Figuras de mérito da metodologia .....	72
5.4.5. Aplicação da metodologia .....	73
5.5. Conclusões .....	76
6. DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA ABORDAGEM BASEADA NA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO DIESEL POR ICP-MS .....	78
6.1. Introdução .....	78
6.2. Objetivos .....	80
6.3. Materiais e métodos .....	81
6.3.1. Instrumentação .....	81
6.3.2. Reagente e soluções .....	82
6.3.3. Procedimento para extração induzida por quebra de emulsão .....	83
6.3.4. Determinação de metais por ICP-MS .....	85
6.4. Resultados e discussão .....	85
6.4.1. Influência da concentração de Triton-X 114 .....	85
6.4.2. Influência da concentração de HNO <sub>3</sub> .....	86
6.4.3. Avaliação do tempo de extração .....	88
6.4.4. Avaliação do tempo após a quebra da emulsão .....	89
6.4.5. Avaliação da eficiência de extração .....	91
6.4.6. Figuras de mérito e aplicação da metodologia .....	93
6.5. Conclusões .....	99
7. EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO: UM ESTUDO SOBRE SUA EFICIÊNCIA PARA A EXTRAÇÃO DE METAIS EM ÓLEOS. ...	100
7.1. Introdução .....	100
7.2. Objetivos do capítulo .....	104
7.3. Materiais e métodos .....	104
7.3.1 Instrumentação .....	104

7.3.2. Procedimento para extração induzida por quebra de emulsão .....	106
7.3.3. Determinação de metais por GFAAS .....	107
7.4. Resultados e discussão .....	109
7.4.1 Formação das emulsões .....	109
7.4.2 Quebra das emulsões .....	109
7.4.3. Avaliação da eficiência da extração .....	114
7.4.4. Figuras de mérito e aplicação da metodologia em amostras de óleo .....	117
7.5. Conclusões .....	121
8. CONCLUSÃO GERAL .....	122
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

## LISTA DE ABREVIATURAS

GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.
ICP-MS	Espectrometria de massas.com fonte de plasma indutivamente acoplado.
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama.
F AES	Espectrometria de emissão atômica com chama
ETV-ICP-MS	Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica
RPM	Rotações por minuto
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
LQ	Limite de Quantificação
LD	Limite de detecção.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP Agência Nacional do Petróleo

RSD Desvio padrão relativo

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de operação empregadas na determinação dos metais.	24
Tabela 2. Programa de temperatura aplicado na análise dos extratos aquosos obtidos pela extração.....	29
Tabela 3. Programa de temperatura aplicado na análise das emulsões. ....	33
Tabela 4. Valores de absorvância integrada no extrato aquoso da extração, na emulsão e no óleo re-emulsificado. Os valores são expressos como média $\pm$ desvio padrão (n = 3).....	41
Tabela 5. Comparação entre os limites de detecção e quantificação do método proposto e do método de referência. ....	47
Tabela 6. Resultados obtidos no teste de recuperação. Os valores de recuperação estão expressos como média $\pm$ DP (n = 3). ....	48
Tabela 7. Resultados obtidos na análise de cinco amostras de óleo diesel pelo método proposto (1) e pelo de referência (2). Os valores ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) são expressos como a média $\pm$ desvio padrão (n = 3). ....	49
Tabela 8. Resultados obtidos nos experimentos usando Triton X-100 como surfactante. ....	62

Tabela 9. Resultados obtidos nos experimentos usando Triton X-114 como surfactante. ....	63
Tabela 10. Os resultados obtidos na determinação de Zn nas amostras de óleo diesel com a metodologia proposta e as recuperações. Os valores estão expressos como média $\pm$ desvio padrão (n = 3). ....	75
Tabela 11. Condições de operação empregadas para a determinação dos analitos (Al, Cu, Mn, Ni, Sn e V) nos extratos por ICP-MS. ....	82
Tabela 12. Limites de detecção e quantificação, precisão e curva de analítica típica com padronização interna (0,5 - 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) para a determinação dos seis elementos em amostras de óleo diesel.....	94
Tabela 13. Comparação entre as concentrações encontradas nos extratos por ICP-MS e GFAAS para os analitos em estudo. Os resultados são expressos como média $\pm$ desvio padrão (n = 3).....	96
Tabela 14. Análise das amostras e teste de recuperação. Os resultados são expressos como média $\pm$ desvio padrão (n = 3). ....	98
Tabela 15. Condições de operação empregadas na determinação dos metais.. .....	106
Tabela 16. Programa de temperatura aplicado na análise dos extratos aquosos obtidos pela extração.....	108
Tabela 17. Avaliação do tempo (minutos) de quebra das emulsões nas condições estudadas. ....	113
Tabela 18. Parâmetros de mérito da metodologia. ....	118
Tabela 19. Eficiência da extração (%) nas condições de análise. Os valores estão expressos como média $\pm$ DP (n = 3). ....	119
Tabela 20. Resultados obtidos nas análises de óleos. Os valores de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) estão expressos como média $\pm$ DP (n = 3). ....	120

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do procedimento proposto para extração/pré-concentração e posterior determinação de metais em líquidos orgânicos. ....	20
Figura 2. Emulsão (1) antes e (2) após o aquecimento para a quebra da emulsão. (A) fase óleo diesel , (B) a fase aquosa e (C) fase rica em surfactante. ....	27
Figura. 3. Curvas de pirólise para Cu (■), Fe (o), Ni (□) e Pb (●) em meio da emulsão. ....	31
Figura 4. Curvas de atomização para Cu (■), Fe (o), Ni (□) e Pb (●) em meio da emulsão. ....	32
Figura 5. Efeito da concentração de surfactante na extração dos analitos pela extração induzida por quebra de emulsão. (A), Triton X-100 e (B), Triton X-114. Concentração de HNO <sub>3</sub> = 10% v/v.....	34
Figura 6. Efeito da concentração dos surfactantes no tempo necessário para a quebra das emulsões.....	35
Figura 7. Efeito da concentração de HNO <sub>3</sub> na extração dos analitos pela extração induzida por quebra de emulsão. (A), Triton X-100 e (B), Triton X-114. Concentração de surfactante sempre igual a 7% m/v.....	37
Figura 8. Efeito da concentração de HNO <sub>3</sub> no tempo necessário para a quebra das emulsões.....	38

Figura 9. Perfis dos sinais de Cu (A), Pb (B), Ni (C) e Fe (D) obtidos nas injeções de (I) extrato aquoso da extração (diluídos a 20%, no caso do Cu e Fe), (II) a emulsão e (III) o óleo re-emulsificado após a aplicação da extração induzida por quebra de emulsão.....	40
Figura 10. Comparação entre as curvas analíticas e as curvas de adição de padrão para Cu e Fe.....	43
Figura 11. Comparação entre as curvas analíticas e as curvas de adição de padrão para Ni e Pb.....	44
Figura 12. Curvas de adição de padrão para (A) Cu, (B) Fe, (C) Ni e (D) Pb nas amostras de óleo diesel.....	46
Figura 13. Esquema da configuração utilizada na medição de Zn nos extratos. C = solução carreadora (água, 7,0 mL.min <sup>-1</sup> ), bobina de amostragem B = (500 µL), Am = amostra (seringa de 2 mL), V = válvula de injeção de seis canais, B = bomba peristáltica, FAAS = espectrômetro de absorção atômica com chama (213.9 nm) e L = lixo.....	55
Figura 14. Efeito da vazão do carreador e do volume da bobina de amostragem no sinal de absorvância obtido pela injeção de uma solução de 500 µg L <sup>-1</sup> Zn(II) no sistema. Bobinas de amostragem de (■) 50 µL; (○) 125 µL e (●) 250 µL foram testadas.....	59
Figura 15. Representação espacial de um modelo Doehlert de três variáveis. Esquerda: o cubo octaédrico apoiado em uma base triangular. Direita: o cubo octaédrico apoiado em uma base quadrada.....	60
Figura 16. Representação gráfica dos experimentos realizados com os valores empregados para as variáveis A temperatura é representada pelos círculos preto (60 °C), cinza (75 °C) e branco (90 °C). .....	61
Figura 17. Representação gráfica (Gráfico de Pareto) da influência das variáveis no modelo usando TX-114 como agente emulsificante.....	65
Figura 18. Representação gráfica (Gráfico de Pareto) da influência das variáveis no modelo usando TX-100 como agente emulsificante.....	65
Figura 19. Correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo teórico para o TX-114.....	67

Figura 20. Correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo teórico para o TX-114.....	68
Figura 21. Superfície de resposta: [TX-114], [HNO <sub>3</sub> ], mantendo-se a variável temperatura em 75 °C.....	71
Figura 22. Superfície de resposta: [TX-114], Temperatura, mantendo-se a variável [HNO <sub>3</sub> ] em 10 % v/v.....	71
Figura 23 Superfície de resposta: [HNO <sub>3</sub> ], Temperatura, mantendo-se a variável [TX-114] em 5,0 % m/v.....	72
Figura 24. Sinais transientes obtidos na quantificação de Zn nas amostras. Os números acima dos sinais representam os valores da concentração de Zn (II) nas soluções padrão (µg L <sup>-1</sup> ) utilizada para a construção da curva analítica e S1 a S6 representam as amostras de óleo analisadas.....	74
Figura 25. Sinais transientes obtidos na verificação da eficiência da extração do Zn no óleo diesel.....	76
Figura 26. Emulsão (I) antes e (II) após a centrifugação para a quebra de emulsão. (A) de fase óleo diesel e (B) fase aquosa.....	84
Figura 27. Efeito da concentração de TX-114 na extração dos analitos pelo procedimento proposto. Concentração de HNO <sub>3</sub> = 10% v/v e tempo de extração = 10 min.....	86
Figura 28. Efeito da concentração de HNO <sub>3</sub> na extração dos analitos ..... pelo procedimento proposto. Concentração de TX-114 = 5% v/v e tempo de extração = 10 min.....	87
Figura 29. Efeito do tempo de extração na extração dos analitos pelo procedimento proposto. Concentração de HNO <sub>3</sub> = 10% v/v e concentração de TX-114 = 5% m/v.....	89
Figura 30. Efeito do tempo de coleta na extração dos analitos pelo procedimento proposto. Concentração de HNO <sub>3</sub> = 10% v/v e concentração de TX-114 = 5% m/v.....	91

Figura 31. Avaliação da eficiência de extração.....	92
Figura 32. Esquema dos tipos de emulsões: a) emulsão óleo em água (O/A); b) emulsão água em óleo (A/O). .....	101
Figura 33. Estrutura típica de um surfactante (Tween 20). .....	103
Figura 34. Comparação entre os tempos de quebra das emulsões com HNO <sub>3</sub> e HCl com os surfactantes estudados (1% m/m). .....	111
Figura 35. Comparação entre os tempos de quebra das emulsões com HNO <sub>3</sub> e HCl (10,0% v/v) em diferentes concentrações de surfactantes.....	112
Figura 36. Avaliação da eficiência de extração de Arsênio para HCl (A) e HNO <sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■). .....	114
Figura 37. Avaliação da eficiência de extração de cromo para HCl (A) e HNO <sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■).. .....	115
Figura 38. Avaliação da eficiência de extração de Cu para HCl (A) e HNO <sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■). .....	115
Figura 39. Avaliação da eficiência de extração de chumbo para HCl (A) e HNO <sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■). .....	116
Figura 40. Avaliação da eficiência de extração de manganês para HCl (A) e HNO <sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■). .....	116
Figura 41. Avaliação da eficiência de extração de Vanádio para HCl (A) e HNO <sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2 % (■), 5% (■) e 10% (■). .....	117

## RESUMO

BRUM, Daniel Mares, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Extração induzida por quebra de emulsão: uma nova estratégia para determinação de metais traços em amostras de óleo.** Orientador: Claudio Ferreira Lima. Coorientadores: Ricardo Jorgensen Cassella e Luiz Claudio de Almeida Barbosa.

O presente trabalho propõe uma nova metodologia para a determinação de metais traços em líquidos orgânicos após sua extração empregando uma técnica de separação/pré-concentração. O processo está baseado na formação de uma emulsão de óleo (10 mL) com uma fase aquosa (2 mL) rica em surfactante e ácido e posterior quebra desta emulsão, por aquecimento ou centrifugação. A fase aquosa obtida após a quebra da emulsão foi recolhida e utilizada para a quantificação dos analitos de interesse por diferentes técnicas analíticas. O trabalho aqui descrito se dividiu em quatro capítulos. No primeiro capítulo, a determinação de Cu, Fe, Ni e Pb foi realizada aplicando a metodologia proposta em amostras de óleo diesel. Vários parâmetros que poderiam influenciar na eficiência da extração e no tempo necessário para quebrar as emulsões foram avaliados, tais como a concentração e a natureza do surfactante (Triton X-100 e Triton X-114, ambos aniônicos), a concentração de HNO<sub>3</sub> e a temperatura. Nas melhores condições, as emulsões foram preparadas pela mistura de 10 mL de óleo diesel com 2 mL de uma solução contendo 7% m/v Triton X-114 e 10% v/v HNO<sub>3</sub>. O segundo trabalho descreve a extração/pré-concentração de Zn em amostras de óleo diesel e sua

determinação por FAAS acoplado a um sistema em fluxo, usando uma otimização multivariada do procedimento proposto. A otimização foi realizada por um planejamento Doehlert e as variáveis estudadas foram as concentrações de surfactante (1-9% m/v) e HNO<sub>3</sub> (1-19% m/v) na solução empregada na emulsificação e a temperatura (60-90 °C) utilizada na quebra de emulsão. Foi possível verificar que os modelos não sofreram falta de ajuste, proporcionando uma boa descrição teórica dos dados experimentais. As condições otimizadas foram: preparo das emulsões pela mistura de 10 mL de óleo diesel com 2 mL de uma solução contendo 5% m/v de Triton X-114 e 15% v/v de HNO<sub>3</sub> e quebra por aquecimento a 80 °C. Análises de amostras orgânicas por ICP-MS possuem uma série de particularidades que exigem procedimentos específicos na sua preparação e ajuste dos parâmetros dos instrumentos causando sérias limitações para a quantificação de vários elementos. É nesse contexto que o terceiro trabalho descreve a aplicação da metodologia proposta para a preparação de amostras de óleo diesel na determinação de Al, Cu, Mn, Ni, Sn e V por ICP-MS. Neste trabalho a emulsão foi quebrada por centrifugação por 60 min a 3500 rpm. As condições ótimas de extração foram parecidas com os trabalhos anteriores (5% m/v de Triton X-114 e 10% v/v de HNO<sub>3</sub>). No quarto trabalho quatro surfactantes (Triton X-114, Triton X-100, Tween e SDS) e dois ácidos (HNO<sub>3</sub> e HCl) foram avaliados como alternativa para aplicação da metodologia proposta. O estudo foi realizado para determinação de As, Cr, Cu, Mn, Pb e V em quatro amostras de óleo, óleo isolante (novo e usado) e óleo usado nas bombas de vácuo em equipamentos de ICP-MS (novo e usado). A extração não se mostrou eficiente para As apresentando baixos percentuais de extração tanto para HCl (< 40%) quanto para HNO<sub>3</sub> (< 60%). O SDS foi o que apresentou os menores percentuais de extração. Em todos os trabalhos a aplicação da metodologia mostrou ser eficiente. A grande vantagem do procedimento proposto é o fato das medições serem feitas em meio aquoso. Adicionalmente, possibilita a pré-concentração dos analitos, melhorando os limites de detecção e quantificação e pode ser aplicada a diferentes amostras de óleo por diferentes técnicas analíticas.

## ABSTRACT

BRUM, Daniel Mares, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Extraction induced by emulsion breaking: a new strategy for the trace metals determination oil sample.** Adviser: Claudio Ferreira Lima. Co-advisers: Ricardo Jorgensen Cassella and Luiz Claudio de Almeida Barbosa.

The present work reports the development of a novel methodology for the determination of trace metals in organic liquids. The method is based on the extraction induced by emulsion breaking, which is carried out with the formation of a stable emulsion between the oil (10 mL) and an aqueous phase (2 mL) containing a surfactant and acid. After that, the emulsion is broken by heating or centrifugation and the water phase containing the extracted metals is collected and analyzed using different analytical techniques. The work related here was divided in four steps. In the first step, Cu, Fe, Ni and Pb were determined in diesel oil. Several parameters that could affect the extraction, such as the concentration and nature of the surfactant (Triton X-100 and Triton X-114), the HNO<sub>3</sub> concentration and the temperature employed for emulsion breaking were evaluated. Quantitative extractions were obtained by mixing 10 mL of diesel oil with 2 mL of an aqueous solution containing 7% m/v Triton X-114 and 10% v/v HNO<sub>3</sub>. The second step described the extraction/preconcentration of Zn in diesel oil samples followed by its determination by FAAS using a flow injection system. The proposed methodology was optimized using a multivariate approach based on the Doehlert design. The studied variables were the surfactant concentration (1-9% m/v), HNO<sub>3</sub> concentration (1-19% v/v) and the

temperature used for emulsion breaking. Good theoretical description of the behaviour of data was verified. The optimum conditions were 5% m/v Triton X-114, 15% v/v HNO<sub>3</sub> and a temperature of 80°C. In the third step, a careful study was performed about the application of the proposed procedure in the metals determination in diesel oil by ICP-MS, which present serious limits for the analysis of samples with high content of carbon (as diesel oil). In this context, a method was developed for the determination of Al, Cu, Mn, Ni, Sn and V in diesel oil. In this case, the emulsions were broken by centrifugation for 60 min at 3500 rpm and ambient temperature. The optimum conditions for the extraction were similar to those observed previously (5% m/v Triton X-114 and 10% v/v HNO<sub>3</sub>). Finally, a systematic study was performed to verify the influence of the type of surfactant used in the emulsification (Triton X-114, Triton X-100, Tweep 20 and sodium dodecylsulfate) and the nature of the acid (HNO<sub>3</sub> and HCl) employed for the extraction. The extraction of several elements was evaluated (As, Cr, Cu, Mn, Pb and V) and mineral oil spiked with the analytes of interest (Conostan standards) was used. This study revealed that only As can not be efficiently extracted when HCl (< 40%) or HNO<sub>3</sub> (< 60%) are used. In general, the extraction efficiencies were lower when sodium dodecylsulfate was employed as emulsifier agent. All results showed that the proposed procedure is advantageous because the metals can be measured in the aqueous medium and the calibration can be done in the same condition. Also, the extraction make possible the preconcentration of the analytes, improving the limits of detection and quantification.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Metais em Petróleo e Derivados

Petróleo, no sentido de óleo bruto, é uma substância oleosa, homogênea, inflamável, geralmente menos densa que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar desde o incolor ou castanho claro até o preto, passando por verde e marrom-castanho. Suas características variam de acordo com a sua origem. Pode também ser definido como uma mistura de ocorrência natural e que consiste, predominantemente, de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (Minadeo, 2002).

Muitos elementos metálicos ocorrem naturalmente no petróleo e em seus derivados, conseqüentemente a ocorrência desses elementos é de grande interesse analítico. Conhecer a concentração de metais em petróleo é de extrema importância para o processo de refino e também com relação à poluição do meio ambiente (Saint’Pierre *et. al*, 2004). Esses metais também podem ser incorporados (ao petróleo e derivados) durante as etapas de processamento do produto, através do contato com os equipamentos utilizados durante o refino, destilação, estocagem e transporte. Entretanto, com exceção dos aditivos específicos para melhorar as características dos combustíveis, a

presença de metais em combustíveis é indesejável, mesmo em baixas concentrações (Burguera *et. al*, 2003).

Os metais, assim como os demais elementos traços, estão presentes em proporções específicas em um dado poço de petróleo e são transportados proporcionalmente através dos processos de refinamento do petróleo, estando presentes nos produtos intermediários e finais, mesmo que em concentrações reduzidas. Assim, o teor de metais de um petróleo pode influenciar diretamente na qualidade de todos os produtos refinados.

Alguns metais, como níquel e vanádio são componentes naturais de petróleo e, conseqüentemente, são encontrados em todos os derivados, embora na maioria das vezes em concentrações significativamente baixas. A quantificação de metais como níquel e vanádio é importante para que se possa traçar a origem geológica do óleo cru, assim como a migração e maturação (Vale *et. al*, 2003; Turunen *et. al*, 1995).

Ferro e zinco por sua vez, podem ser transferidos para os combustíveis durante a estocagem e o transporte, uma vez que são constituintes de tanques de armazenamento e de recipientes usados no transporte (Kalitchin *et. al*, 1994). O cobre pode ser inserido durante o craqueamento do petróleo, ou seja, durante a etapa de refino (Saint’Pierre *et. al*, 2004). As concentrações de elementos como Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Mg, Mo, Pb, Ti, Si, Sb e Sn em amostras de óleo podem ser um indicador de qualidade e do desgaste das partes metálicas de motores e turbinas (Burguera *et. al*, 2003).

Outras espécies metálicas também podem ser introduzidas deliberadamente em combustíveis como aditivos, a fim de promover características específicas. Aditivos para gasolina, diesel, óleo combustível, querosene e combustível de aviação podem conter metais como alumínio, cálcio, cério, cromo, cobalto, cobre, lantânio, chumbo, lítio, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, silício, prata, sódio, tálio, estanho, tungstênio, zinco, vanádio e zircônio (Korn *et al.*, 2007).

O controle da presença de metais em produtos derivados do petróleo é um passo importante na indústria petroquímica. É sabido que a presença de metais nos combustíveis líquidos, mesmo em pequenas concentrações, pode

aumentar a formação de partículas sólidas que são normalmente chamadas de goma. Essa goma pode depositar na superfície interna dos motores, levando o combustível a um baixo desempenho e a diminuição da durabilidade do motor e da eficiência (Collins *et. al*, 2002). A formação de goma nos combustíveis líquidos é maior na presença de espécies metálicas porque esses catalisam a oxidação de alguns compostos contendo heteroátomos N, O ou S e hidrocarbonetos como alcenos, indenos e hidrocarbonetos cíclicos (Doyle *et. al*, 2006). Os componentes do motor sofrem um contínuo desgaste em condições normais de operação, estes podem ser físicos (fricção entre as partes metálicas, alta temperatura e pressão) ou químicos (corrosão) (Aucelio *et. al*, 2000).

Níquel é um sério envenenador de catalisadores e também é um dos elementos a ser controlado nas emissões de plantas de combustão de óleo devido a toxicidade. O vanádio, embora menos tóxico, causa problemas de corrosão, devido à formação de vanadato de sódio durante a combustão, o qual tem um baixo ponto de fusão. O vanadato fundido reage com as superfícies metálicas dos super aquecedores e outros motores e forma óxido do metal (Burguera *et. al*, 2003).

Um problema derivado da presença de metais em nafta é o envenenamento do catalisador, que ocorre durante o craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo ou nos processos aplicados para a redução de enxofre e de olefinas em gasolina (Antos *et. al*, 1995).

Também, deve-se considerar que apesar de espécies metálicas estarem presentes em combustíveis em concentrações traços, a queima destes combustíveis pode levar à emissão de quantidades significativas de metais para a atmosfera, tornando-se um problema ambiental grave, especialmente em regiões densamente povoadas e com grande número de veículos automotivos. Neste caso, o chumbo pode ser considerado uma das espécies mais importantes, pois as espécies orgânicas de chumbo foram usados em gasolina automotiva durante décadas. Embora o uso de chumbo em gasolina esteja extinto atualmente, o mesmo ainda aparece na maioria dos combustíveis líquidos mesmo que em baixas concentrações (Cassella *et. al*, 2011). As

emissões devido ao uso de veículos automotivos têm um efeito ambiental adverso, contribuindo decisivamente para a diminuição da qualidade do ar, afetando, assim, a saúde das populações

Neste cenário, fica evidente que a estabilidade e a qualidade dos combustíveis líquidos bem como seu impacto ambiental pode ser afetada pela presença de metais. Por estas razões, o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de metais em combustíveis líquidos pode ser considerada uma importante etapa do controle de qualidade na indústria do petróleo. Sempre que possível, as metodologias analíticas desenvolvidas para determinação de metais em líquidos orgânicos devem ser sensíveis, seletivas, rápidas, simples e baratas, a fim de serem facilmente empregadas em procedimentos de rotina.

Uma variedade de técnicas tem sido utilizadas para a determinação de metais e metalóides em petróleo e derivados. As técnicas instrumentais mais usadas para determinação de elementos traços em petróleo são a espectrometria de absorção e emissão atômica com chama (FAAS; FAES), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Korn, *et. al*, 2007).

## **1.2. Procedimentos analíticos de preparo de amostras**

O tratamento da amostra é provavelmente a fase mais crítica na determinação de metais em líquidos orgânicos e consiste em submeter a amostra a um procedimento que a torne compatível com a instrumentação disponível para a análise (Korn, *et. al*, 2007).

Poucos trabalhos na literatura citam a determinação de metais em combustível sem qualquer tratamento prévio (Anselmi *et. al*, 2002; Oliveira *et. al*, 2006). A introdução direta de amostras de combustível para a determinação

de metais apresenta alguns problemas de ordem geral, tais como a volatilidade, a inflamabilidade e imiscibilidade com a água, e uma série de problemas específicos, dependendo da técnica de análise utilizada, tais como: (i) produção de chamas que são muito ricas em combustível e instáveis no caso da FAAS, um problema que pode ser resolvido com relativa facilidade simplesmente reduzindo a oferta de acetileno ou o aumentando a taxa de ar, (ii) A dificuldade de introdução da amostra, devido à baixa viscosidade e tensão superficial em ETAAS, (iii) excessiva propagação do combustível no tubo durante o pré-tratamento térmico em ETAAS devido ao gradiente de temperatura quando atomizadores de aquecimento longitudinal são usados, (iv) a deposição de resíduos de carbono em componentes do espectrômetro e desestabilização ou extinção de plasma em métodos de ICP, (v) as interferências devidas a formação de espécies poliatômicas em ICP-MS (Korn *et. al*, 2007).

Naturalmente, quando se fala em tratamento de amostras, outro aspecto a ser considerado é a intensidade com que estas são tratadas. Uma excessiva manipulação das amostras pode levar a problemas graves tais como, a sua contaminação ou até mesmo a perdas, comprometendo a exatidão das determinações. Deste modo, diversos procedimentos vem sendo empregados para o pré-tratamento de amostras orgânicas oleosas antes de sua utilização para fins de medição analítica. Neste campo, diferentes abordagens podem ser consideradas como a extração do analito, dissolução/digestão ácida, a diluição com solventes adequados, a conversão das amostras em emulsões ou microemulsões que possam, posteriormente, ser injetadas em diferentes instrumentos.

### **1.2.1. Diluição com solventes**

A grande vantagem da diluição das amostras com solvente é com relação a rapidez do preparo. Alguns solventes orgânicos têm se destacado

para diluição de amostras de petróleo e derivados. Os mais utilizados são: xileno, metanol, propanol, tolueno e as misturas destes solventes.

A diluição com solventes orgânicos para determinação de alguns elementos em amostras de combustível é recomendada por algumas normas técnicas e agências reguladoras. A Agência Nacional do Petróleo (ANP) recomenda um método para determinação de Ni, V, Fe e Na em amostras de petróleo por diluição com solvente (Annual Book of ASTM Standards, 1995). Normas europeias e normas brasileiras recomendam a diluição de amostras de biodiesel em xileno ou querosene para determinação de Na (BS EN 14108, 2003; ABNT NBR 15554, 2008), K (BS EN 14109, 2003; ABNT NBR 15555, 2008), Ca e Mg (ABNT NBR 15556, 2008) por FAAS e a utilização de padrões orgânicos para calibração. Um método por ICP OES para determinação dos teores de Ca, Mg, Na, K e P em amostras de biodiesel (diluída em xileno) é especificado nas normas europeia e brasileira (BS EN 14538, 2008; ABNT NBR 15553, 2008).

A diluição direta com solventes orgânicos embora seja um procedimento atrativo e simples apresenta vários inconvenientes, como a estabilidade depende do conteúdo do material e da concentração do analito e pode mudar rapidamente devido à adsorção nas paredes dos recipientes. A concentração do analito pode aumentar devido à evaporação do solvente levando a uma baixa reprodutibilidade podendo assim induzir a falsos resultados (Campos *et. al*, 2002); a manipulação de alguns solventes com equipamentos convencionais de laboratório é difícil devido à sua alta pressão de vapor e/ou baixa viscosidade; com relação as técnicas de ICP os problemas podem ser a desestabilização ou extinção do plasma, depósitos de carbono no instrumento pelo fato da carga orgânica não reduzir com a diluição; A toxicidade de muitos solventes orgânicos requer cuidado especial para evitar qualquer risco a saúde (Korn, *et. al*, 2007).

### **1.2.2. Métodos de digestão**

A digestão ácida de amostras de óleo tem sido utilizada para destruir a matéria orgânica e solubilizar o analito que pode estar presente sob a forma de partículas metálicas, além disso, converter as espécies presentes, como as organometálicas, em íons metálicos. Em muitos casos, estes métodos são longos, tediosos, envolvem muitas etapas e, conseqüentemente, aumentam os riscos de contaminação e perda do analito por formação de compostos voláteis (Huang e Jiang, 2001).

Uma vantagem é o fato de ser um procedimento barato. Outra vantagem é a possibilidade de usar volumes maiores de amostra com isso o analito pode ser concentrado uma vez que o resíduo pode ser reconstituído em um pequeno volume de um ácido mineral diluído (HCl ou HNO<sub>3</sub>), que, obviamente, possibilita o uso de soluções padrão aquosas para calibração, já que as propriedades físicas e químicas da amostra tratada são similares aos dos padrões aquosos (UOP Method).

Procedimentos usando decomposição ácida em forno de micro-ondas também são empregados. O procedimento de digestão ácida em forno de micro-ondas pode ser realizado em ambiente fechado, minimizando os riscos de contaminação. Um inconveniente é a perda de componentes voláteis que, muito embora diminuída, não é completamente eliminada (Trindade *et. al*, 2006). Além disso, o número de amostras que pode ser digerida ao mesmo tempo é pequeno, limitando a frequência de análise. Outro agravante é a possibilidade de perda de analitos pela formação de precipitados insolúveis no tratamento com alguns tipos de ácido (Lord, 1991).

### **1.2.3. Extração do Analito**

Métodos de extração do analito a partir de amostras de óleos são outra forma de preparo da amostra. A principal vantagem dos métodos de extração

está na simplicidade dos procedimentos, não exigindo condições drásticas de temperatura e pressão, nem aparelhos sofisticados. Por outro lado, alguns destes métodos são morosos e quando amostras de composição basicamente orgânica é tratada, a quantidade de carbono residual na solução aquosa é relevante podendo ser problema para a determinação em certos instrumentos (Korn *et. al*, 2007).

A extração líquido-líquido apresenta como principal vantagem a simplicidade. Na configuração mais comum um funil de separação é utilizado. Por outro lado, esta técnica tem uma série de desvantagens: o fator de enriquecimento depende diretamente da relação de volume dos dois líquidos, o que implica geralmente no uso de grandes volumes de amostra para obter um bom fator de enriquecimento; os analitos podem ser adsorvidos nos recipientes, resultando em erros de medição e por fim são processos difíceis de automatização (Korn *et. al*, 2007).

Procedimentos de extração utilizando energia ultrassônica na aplicação do preparo de amostras vem sendo muito explorados. A simplicidade de operação (pressão e temperatura ambientes), condições mais seguras para o analista e possibilidade de usar ácidos diluídos. A desvantagem do uso de irradiação do ultra-som é falta de reprodutibilidade na maioria das extrações pelo fato da maioria dos banhos presentes nos laboratórios serem de baixa potência de irradiação (Capelo, 2005; Priego-Capote, 2004).

#### **1.2.4. Emulsão e microemulsão**

Uma boa alternativa para a determinação de metais em amostras orgânicas imiscíveis em água é a modificação da matriz da amostra pela formação de emulsões ou microemulsões.

Emulsões podem ser de dois tipos: óleo em água (O/A), quando gotículas de óleo estão dispersas em água ou emulsões de água em óleo (A/O), quando as gotas de água estão dispersas no óleo. Muitos trabalhos

publicados sobre determinação de metais em amostras de petróleo fazem uso de emulsões água em óleo (A/O), pois estas as amostras são pouco diluídas e oferecem condições para dispersão homogênea da amostra de óleo com a minimização de carga orgânica, em geral necessária para o uso das técnicas espectrométricas. A minimização de carga orgânica usando a microemulsificação é particularmente atrativa no caso da introdução de amostras no ICP.

Entre as principais vantagens do uso de emulsões e microemulsões estão a não necessidade de destruir a matéria orgânica da amostra nem a necessidade do uso de solventes orgânicos como diluentes.

Apesar de ser uma alternativa atrativa para a determinação de metais em líquidos orgânicos a estabilidade das emulsões é um fator importante que deve ser levado em consideração. Vários fatores podem influenciar a estabilidade das emulsões como os relacionados as concentrações dos reagentes (óleo, água, surfactante e co-solvente), o tipo de surfactante e co-solvente e as técnicas utilizadas para agitação e homogeneização dos componentes (Lord, 1991). Já no caso das microemulsões a grande desvantagem é o fator no qual as amostras são diluídas (geralmente elevados) (Aucélio *et. al.*, 2000).

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Resultados confiáveis nas determinações de metais em líquidos orgânicos são um dos desafios da química analítica. É uma busca de metodologias que permitam a determinação rápida e confiável dos elementos com um mínimo de preparação das amostras e potencialmente aplicável a uma larga variedade de matrizes. Além da simplicidade, tal método, idealmente, deve ter capacidade para determinação multielementar, ser suficientemente sensível, rápido, preciso, exato, e ter baixos custos operacionais. Nesse capítulo, será realizada uma revisão de alguns trabalhos presentes na literatura que envolvem a aplicação de diferentes técnicas espectrométricas em líquidos orgânicos com diferentes alternativas no preparo das amostras.

A espectrometria atômica com forno de grafite também foi usada por Saint'Pierre e colaboradores (2003) para determinação de elementos traços (As, Cu, Fe, Pb, Sb e Sn) em álcool combustível. As amostras foram preparadas com a adição de 10% do volume de uma solução de  $\text{HNO}_3$  4,0 mol.L<sup>-1</sup>. Diferentes modificadores químicos foram testados e comparados. Uma correlação direta de sinais do analito na amostra com os sinais dos padrões aquosos permitiu a utilização de procedimentos simples de calibração. Boas recuperações foram obtidas (90,7 a 104,1%).

Saint'Pierre *et al.* (2002) propuseram um método para a determinação de Cu, Mn, Ni e Sn em gasolina usando vaporizador eletrotérmico como alternativa de introdução da amostra em ICP-MS. As amostras foram preparadas sob a forma de emulsão com soluções de ácido nítrico e Triton X-

100. As amostras foram pré-concentradas em tubo de grafite e para calibração foram usados padrões aquosos. As emulsões usadas para calibração foram preparadas com gasolina purificada (isenta de metais). Os limites de detecção encontrados pela metodologia foram de 0,22; 0,02; 0,38 e 0,03  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cu, Mn, Ni e Sn, respectivamente. Também por ETV-ICP-MS, em outro trabalho, Saint'Pierre e colaboradores, (2005) determinaram Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Tl em álcool combustível. As determinações foram realizadas por calibração externa usando soluções preparadas em etanol. As temperaturas foram otimizadas por meio de curvas de pirólise e vaporização. Para os analitos mais voláteis a temperatura de pirólise foi de 400 °C e de vaporização de 2300 °C. Já para os analitos menos voláteis as temperaturas foram de 1000 °C e 2500 °C para pirólise e vaporização, respectivamente. Para a determinação de As, Cd, Pb, Sn e Tl, foi utilizado paládio como modificador químico, sendo usadas temperaturas de 800 °C para pirólise e 2400 °C para vaporização. A exatidão do método foi verificada através de testes de adição e recuperação, com recuperações entre 75 a 124%.

O trabalho de Roldan e colaboradores (2005) descreve o uso de uma coluna de vidro com 8 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno preenchida com 1 g sílica gel modificada quimicamente com 2-aminotiazol para pré-concentrar íons metálicos (Cu, Fe, Ni e Zn), em fluxo, em amostras de gasolina e posterior determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. Os parâmetros experimentais, como vazão e concentração de eluente (HCl entre 0,25-2,00 mol L<sup>-1</sup>) e a quantidade de sílica, foram avaliados. Embora baixas, as concentrações encontradas foram acima dos limites de quantificação do procedimento proposto. As recuperações foram sempre superiores a 94%.

Cardarelli *et al.*, (2004) desenvolveram um método simples e rápido para determinação de chumbo em gasolina em forma de microemulsão por FAAS. A microemulsão foi estabilizada com n-propanol ou com uma mistura de etanol e um agente surfactante. Segundo os autores a microemulsão preparada com n-propanol obteve uma melhor sensibilidade. A concentração de chumbo encontrado nas amostras de gasolina foi entre 430 e 496  $\mu\text{g L}^{-1}$  e o limite de

detecção foi de  $70 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os resultados obtidos apresentaram boa reprodutibilidade e a precisão do método foi considerada satisfatória.

Brandão *et al.* (2006) desenvolveram um procedimento para a determinação direta de As em amostras de diesel, nafta e gasolina por GFAAS. Neste caso, a estabilização das amostras foi efetuada pela formação de uma microemulsão com três componentes contendo, além da amostra, ácido nítrico e 1-propanol. A microemulsão foi estável por longos períodos de tempo, permitindo a determinação do analito nas amostras até 50 h após a formação. Diferentes modificadores químicos foram testados (Pd e Ir permanente) e testes de adição e recuperação foram empregados para atestar a exatidão do método proposto. O mesmo grupo de pesquisa investigou a possibilidade de determinação de Cu, Fe, Pb e Ni em gasolina empregando o mesmo procedimento descrito anteriormente. As curvas analíticas foram preparadas da mesma forma que as amostras. Uma boa concordância foi observada entre os resultados obtidos pelo método proposto e os métodos comparativos (Campos *et al.*, 2002).

Dias *et al.* (2007) otimizaram um método para a determinação de chumbo em amostras de nafta por GFAAS. As amostras foram injetadas diretamente no espectrômetro e a influência das variáveis que poderiam afetar o sistema foram avaliadas usando um planejamento fatorial de dois níveis. De acordo com os autores, a temperatura de atomização e o tempo de pirólise foram as variáveis que apresentaram os efeitos mais proeminentes na sensibilidade. No entanto, nada foi mencionado no trabalho sobre a estabilidade das amostras durante a análise da nafta, o que pode ser um problema na determinação dos metais. Meeravali e Kumar (2001) empregaram GFAAS para a determinação de Ni e V em amostras de nafta petroquímica usando a mistura de Ir com W como modificador permanente da superfície do tubo de grafite. Os autores verificaram um grande aumento da estabilidade do sinal analítico quando o Triton X-100 foi utilizado como agente emulsificante em comparação com a injeção direta da amostra de nafta não emulsificada.

Cassella *et al.* (2004) realizou a emulsificação de amostras de nafta petroquímica com Triton X-100 e ácido nítrico, uma vez que foi verificado um

efeito positivo sobre o sinal do As quando  $\text{HNO}_3$  foi adicionado à emulsão, como estratégia de estabilização das amostras para a determinação de As e Sb por GFAAS. Os sinais obtidos por injeção direta das amostras não foram reprodutíveis, decresciam de forma acentuada em um curto período de tempo. O uso de Ir com modificador permanente permitiu o uso de altas temperaturas de pirólise para ambos os analitos com isso, o sinal de fundo reduziu fortemente durante a etapa de atomização. A calibração foi efetuada com o uso de soluções padrão preparadas em nafta percolada (isenta de metais). Testes de recuperação foram realizados para verificação da exatidão do método desenvolvido, apresentando resultados que variaram de 94 a 105 %.

Em outro trabalho, Cassella e colaboradores (2011) realizaram uma otimização multivariada no preparo de emulsões para determinação de Cu, Fe e Pb em nafta petroquímica por GFAAS. As variáveis associadas ao preparo das emulsões foram selecionados para o processo de otimização, uma vez que as mesmas demonstraram influência sobre a sensibilidade obtida para os elementos em estudo. Para alcançar uma condição final que poderia representar um compromisso entre as condições de cada analito, uma resposta global (derivadas das respostas múltiplas individual) foi utilizada durante a otimização como uma variável dependente.

Recentemente, em dois trabalhos Cassella e colaboradores (2011a; 2011b) fizeram a determinação de metais em querosene de aviação (QAv) por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. No primeiro trabalho os analitos determinados foram Cu e Fe. Emulsões foram preparadas com 1 mL de uma solução contendo 7% m/v de TX-100 e 10% v/v  $\text{HNO}_3$  e com 4 mL de QAv. A injeção de emulsões forneceram sinais de absorbância com sensibilidade e precisão adequada por, pelo menos, 5 horas. Vários parâmetros relacionados a formação da emulsão (concentrações de TX-100 e  $\text{HNO}_3$ ) e do programa de temperatura (temperatura de pirólise e atomização, taxa de aquecimento e a temperatura final da etapa de secagem) foram avaliados. No segundo trabalho com intuito de melhorar a sensibilidade para a determinação de Pb foi necessário o uso de modificador químico sendo que, Pd como modificador convencional apresentou melhor desempenho em relação

ao Ir usado como modificador permanente. O LD do método foi de  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . As concentrações de Pb variaram entre 11,6 e  $64,2 \mu\text{g L}^{-1}$  e um teste de recuperação foi realizado a fim de atestar a exatidão da metodologia, os valores observados foram entre 88 e 112%.

Uma metodologia para a determinação de Pb e Cu em querosene por GFAAS foi apresentada por Silva *et al.* (1993). As amostras foram injetadas na forma de solução de três componentes (microemulsão), a fim de estabilizar o sinal analítico durante a análise. A microemulsão foi obtida através da mistura de propanol, querosene e solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  0,2% na proporção de 11:0,5:0,2 respectivamente. A principal desvantagem do método proposto é a alta diluição imposta às amostras, aumentando os limites de quantificação dos metais nas amostras originais.

Oliveira *et al.* (2002) descreveram um método para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol combustível por GFAAS usando um atomizador aquecido transversalmente com correção de fundo por efeito Zeeman. As amostras foram diluídas com ácido nítrico (10 mL de  $0,28 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$  + 10 mL de etanol) e injetadas no tubo de grafite. O método apresentou boa recuperação.

No trabalho de Silva *et al.* (2004) é descrito um sistema de pré-concentração em linha para a determinação de cobre, Cd, Co, Zn em amostras de álcool combustível. Os analitos foram pré-concentrados em uma coluna preparada com sílica gel modificada quimicamente com óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ). Os metais foram eluídos com solução de ácido nítrico e determinados on-line por FAAS. Os fatores de enriquecimento para o cobre, cádmio, cobalto e zinco foram 21,3; 23,1; 16,6 e 27,5, respectivamente. O tempo de pré-concentração foi de 2 min. A exatidão da metodologia foi avaliada por testes de recuperação nas amostras de álcool combustível e bons resultados foram encontrados.

Santos *et al.* (2007) desenvolveram uma metodologia para a determinação simultânea de Ca, P, Mg, K e Na em biodiesel empregando a técnica de ICP OES. Neste caso, um equipamento com visão axial foi utilizado bem como o método de padronização interna com Y. A fim de minimizar as

interferências de fundo, o argônio utilizado para geração do plasma foi misturado com oxigênio, melhorando a capacidade de oxidação da matéria orgânica (o próprio biodiesel). Diversos parâmetros operacionais foram otimizados e o método foi aplicado na determinação dos analitos em oito amostras de biodiesel. Ensaios de recuperação foram realizados variando entre 82 a 114%. Souza e colaboradores (2008) também empregaram a técnica de ICP OES com visão axial para a determinação de espécies metálicas em biodiesel. Neste trabalho foram determinados Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na além do fósforo. Um aspecto interessante deste trabalho foi que os autores empregaram a técnica de injeção de emulsão. O Triton X-100 foi utilizado para emulsificação da amostra. Este procedimento mostrou-se vantajoso, uma vez que possibilitou a calibração com padrões aquosos, evitando assim a utilização de padrões organometálicos oleosos, que apresentam alto custo e baixa estabilidade.

Edlund *et al.* (2002) também utilizaram argônio misturado com oxigênio para viabilizar a determinação de Na, K, Ca, Mg, P e Cl em biodiesel por ICP OES. O oxigênio foi empregado para auxiliar na mineralização das amostras, possibilitando a medição dos analitos em ambientes praticamente livres de interferências espectrais. Neste trabalho as amostras foram diluídas em querosene a fim de diminuir a sua viscosidade e possibilitar a injeção no equipamento. Este procedimento apresenta sérias desvantagens uma vez que, devido à diluição, os limites de detecção e quantificação são piorados. Ainda, a manipulação de solventes tóxicos é indesejável, pois expõe os analistas aos seus efeitos deletérios.

Woods e Fryer (2007) empregaram a técnica de ICP-MS para a determinação de mais de 20 elementos metálicos em biodiesel de soja. A determinação de cada elemento foi testada em modo de operação com e sem célula de colisão. De acordo com os autores, praticamente todas as interferências isobáricas podem ser eliminadas pelo uso correto da célula de colisão.

Vieira *et al.* (2009) empregaram a GFAAS para a determinação de As em amostras de biodiesel e de óleos vegetais. O procedimento constou da

formação de uma solução tri-componente (biodiesel, propanol-1 e ácido nítrico) para estabilização das amostras e diminuição da viscosidade. O Pd foi utilizado como modificador químico e, nas condições otimizadas, o limite de detecção foi de  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Já Lyra *et al.* (2009) desenvolveram uma metodologia baseada na formação de emulsões de biodiesel com Triton X-100 em meio ácido para a determinação de fósforo total. Paládio foi empregado como modificador e temperaturas de pirólise e atomização de 1300 e 2700 °C foram empregadas, respectivamente. Um aspecto interessante deste procedimento está relacionado ao fato dos autores terem utilizado um sistema de injeção para sólidos a fim de inserir a amostra no equipamento.

Jesus *et al.* (2008) determinaram as concentrações de Na e K em biodiesel empregando a técnica de absorção atômica com chama (FAAS). Novamente, como em outros trabalhos, a amostra não foi diretamente injetada no equipamento, sendo empregado o método de formação de microemulsão com n-pentano, TX-100 e solução aquosa de  $\text{HNO}_3$ . Como outros autores, estes alegaram que a formação de microemulsão é benéfica, pois há aumento da estabilidade da amostra e evita-se o uso de solventes orgânicos tóxicos, ainda que o n-pentanol esteja sendo utilizado no procedimento. Os limites de detecção obtidos foram iguais a  $0,1$  e  $0,06 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  para Na e K, respectivamente, que foram suficientes para a quantificação destes elementos na maioria das amostras estudadas.

Oliveira e colaboradores (2009) apresentam um método para determinação de Na em biodiesel por espectrometria de emissão atômica (FAES), utilizando a decomposição da amostra como alternativa para o preparo da amostra. O método apresenta como vantagem a simplicidade no preparo da amostra, a exatidão e a precisão da metodologia. Já a principal desvantagem é demora para o preparo das amostra que é em torno de 5 horas.

Estudos realizados por Zeiner *et al.* (2005) avaliaram um método da digestão ácida em amostras de azeite de oliva utilizando uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em forno de micro-ondas para determinação de Ca, Mg, Fe, Na e Zn por ICP OES. O método apresentou boa precisão com desvios-padrão relativos (RSD) de aproximadamente 2% e as faixas de recuperação dos analitos

variaram de 97 a 108%. Em outro trabalho usando a digestão ácida em forno de micro-ondas, Ansari *et al.* (2009) determinaram Cd, Pb e Zn em amostras de óleo de semente de girassol.

Polvillo e colaboradores (1994) descreveram um método para determinação direta de Al, Cr, Cu, Fe, Ni e Pb em amostras de óleo de girassol e de oliva, pela dissolução em solvente. Eles afirmaram que embora simples e rápido, o método sofre perda de sensibilidade. Eles utilizaram a técnica de GFAAS, ressaltando a importância da utilização de tubos de grafite com plataforma de L'vov para minimizar as interferências por efeitos da matriz, na determinação do Fe, Al, Cr e Ni. Quando Cu e Pb foram determinados, não foram observados efeitos de matriz e assim, foram usados tubos de grafite sem plataforma.

Pereira *et al.*, (2010) propõe um método para a digestão de óleo leve e pesado utilizando combustão induzida por micro-ondas em sistema fechado para determinação da Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V e Zn por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. A grande vantagem do método é a possibilidade de utilizar ácido nítrico diluído na digestão, que é um aspecto importante para minimizar interferências por parte do ICP-MS. A eficiência da digestão foi verificada através do teor de carbono residual nos digeridos.

Souza *et al.*, (2006) propuseram um método para quantificação de Mo, Cr, V e Ti em diesel e óleo combustível por ICP OES utilizando emulsões como preparo das amostras e a adição de HNO<sub>3</sub> permitiu o uso de padrões inorgânicos para calibração. Um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> foi aplicado usando como variáveis experimentais a presença de HNO<sub>3</sub>, quantidade de diesel ou óleo combustível e a presença de O<sub>2</sub> no fluxo de gás de argônio no plasma. Resultados mostraram que o melhor desempenho foi alcançado com 10% (m/m) da amostra junto com HNO<sub>3</sub> (5% v/v) e O<sub>2</sub> como gás auxiliar.

Luz *et al.*, (2003) determinaram a concentração de V ( $210,4 \pm 4,91 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $362,5 \pm 1,45 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em amostras de óleo diesel por GFAAS empregando nitrato de magnésio como modificador químico para aumentar a sensibilidade do sistema. Os efeitos de interferência dos íons Cu, Ni, Ca, Ba, Mo, Co e Fe

foram estudados. O método mostrou-se satisfatório apresentando boa exatidão e bons limites de detecção.

Recentemente, Maryutina e Soin (2009) apresentaram uma nova estratégia para a determinação de metais em petróleo bruto e diesel por ICP-MS. Eles desenvolveram um novo sistema de extração, onde a amostra de óleo é continuamente bombeada através de uma coluna rotativa contendo ácido nítrico como fase estacionária. Bons fatores de pré-concentração foram verificados na aplicação da metodologia que, por sua vez, tem como desvantagem a necessidade da utilização de aparelhos especiais para ser desenvolvida.

Sant'Ana *et al.*, (2007) estudaram em detalhe a decomposição de óleo diesel utilizando um forno de micro-ondas focalizadas para determinação de metais por ICP OES. Foi observado que a oxidação inicial (ou desidratação) do óleo diesel com ácido sulfúrico desempenha um importante papel no processo de decomposição. O programa de aquecimento proposto pelos autores durou 40 min, sendo possível digerir até 2,5 g de amostra com uma eficiência de mineralização maior que 95%.

Hearn *et al.* (2005) propôs uma metodologia para determinação de enxofre em óleo diesel por ICP-MS após digestão das amostras em um forno de micro-ondas fechado. Uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi empregada para a oxidação do óleo e um programa de aquecimento que durou 45 minutos (rampa 500-1000 W em 15 min + 1000 W durante 30 min) foi empregado. A maior limitação do procedimento proposto foi a pequena massa de amostra (100 mg) permitida para a digestão, o que comprometeu o limite de quantificação para a determinação de enxofre nas amostras.

Silveira *et al.* (2010) determinaram os teores de Fe, Pb, Ni, Cu e Zn em óleos lubrificantes usados, provenientes de carros com diferentes motores e diferentes quilometragens por FAAS. Com os resultados os autores concluíram que a presença de Fe, Cu e Ni nas amostras são influenciados pelos seguintes fatores: ano de fabricação, distância percorrida e tipo do motor do veículo, enquanto os teores de Pb e Zn nas amostras analisadas não sofreram influência do ano de fabricação e nem do tipo do motor.

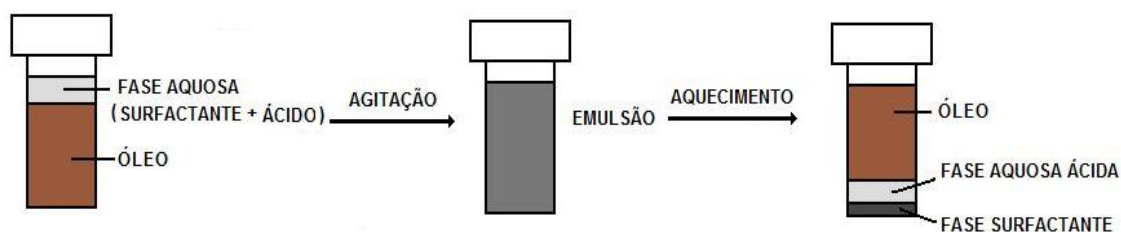
Bressani e colaboradores (2006) propuseram um procedimento de digestão para amostras de óleos lubrificantes, previamente encapsuladas, através da adição gradual da amostra ao reagente ácido aquecido em forno de micro-ondas com radiação focalizada para a determinação elementar de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, V, W e Zn por ICP OES com visão axial. Os digeridos obtidos apresentaram baixos teores de carbono e acidez residuais, possibilitando a introdução em equipamentos com nebulizadores pneumáticos empregando-se menores fatores de diluição. Além disso, não foram necessários grandes volumes de reagentes concentrados e altas temperatura de digestão.

Aucélio e Curtis (2000) propuseram três métodos para a determinação de traços de prata em óleos lubrificantes usados por GFAAS. O primeiro método foi a injeção direta da amostra no forno após a diluição com uma mistura de solventes orgânico. No segundo método, a prata foi determinada após digestão das amostras por micro-ondas. Finalmente, no terceiro procedimento, as amostras de óleo foram introduzidos no forno sob a forma de microemulsão. Os três procedimentos apresentaram limites de detecção semelhante.

Damin e colaboradores (2009) compararam dois procedimentos de preparo para a determinação de chumbo em sete amostras de petróleo por GFAAS. No primeiro procedimento, as amostras foram pesadas diretamente em plataformas e introduzidas nos tubos de grafite para posterior determinação. No segundo, as amostras foram introduzidas no tubo de grafite sobre a forma de emulsão. A sensibilidade obtida no segundo procedimento foi duas vezes melhor que a do primeiro. Para fins de avaliação da exatidão três amostras foram mineralizadas em blocos digestores e os resultados encontrados foram de acordo com os dois procedimentos propostos.

### 3. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver uma **nova** metodologia para a determinação de metais traços em líquidos orgânicos após sua extração empregando uma técnica de separação/pré-concentração. O processo está baseado na formação de uma emulsão de óleo com surfactante e ácido e sua posterior quebra, por aquecimento ou centrifugação com a formação de duas (ou três) fases distintas: (1) fase orgânica, contendo a amostra (óleo) empregada, (2) fase aquosa, contendo ácidos e os metais extraídos e (3) fase rica no surfactante (dependente do tipo de óleo usado). Devido à maior afinidade dos íons metálicos com a fase aquosa ácida, estes se concentram nesta fase podendo ser determinados por diferentes técnicas analíticas. O diagrama abaixo (Figura 1) explica o processo a ser explorado.



**Figura 1.** Esquema do procedimento proposto para extração/pré-concentração e posterior determinação de metais em líquidos orgânicos.

## **4. DETERMINAÇÃO DE Cu, Fe, Ni e Pb EM ÓLEO DIESEL POR GFAAS APÓS EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO**

### **4.1. Introdução**

O óleo diesel é um combustível formado principalmente por moléculas contendo átomos de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos), e em baixas concentrações por metais, enxofre, nitrogênio e oxigênio. É um produto inflamável (pode ser queimado), medianamente tóxico, pouco volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. O diesel é um combustível constituído de uma mistura de compostos derivados do petróleo chamados de destilados médios, sendo que estes compostos situam-se entre as frações mais pesadas que gasolina e mais leves que os óleos lubrificantes. Esse combustível é produzido a uma temperatura entre 260°C e 340°C (Scheepers, *et. al*, 1992).

Comercialmente, a composição do diesel varia muito, devido a diferentes origens do petróleo utilizado como matéria-prima e diferentes processos de refino. Além disso, a qualidade do diesel tem mudado constantemente desde sua introdução no mercado como combustível (Scheepers, *et. al*, 1992).

No Brasil, atualmente, são comercializados dois tipos do produto:

- Diesel B ou Interior: comercializado na cor vermelha. Possui até 0,35% de enxofre;

- Diesel D ou Metropolitano: comercializado na sua cor natural. Possui até 0,20% de enxofre. Este diesel foi desenvolvido para ser comercializado nos grandes centros urbanos, onde necessitam de um óleo com menor emissão de material particulado e que produza ganho ambiental. As áreas de comercialização são designadas pelo Ministério do Meio Ambiente (Braun, *et. al*, 2003).

O preparo de amostras viscosas e complexas, tais como amostras de combustíveis, não é uma tarefa simples, uma vez que a amostra deve ser convertida para uma forma compatível com o instrumento utilizado e que possibilite o emprego de uma calibração simples e eficiente.

Apesar dos avanços observados nos sistemas de injeção de amostras, a grande maioria dos métodos ainda requer uma etapa de pré-tratamento das mesmas. No caso específico de amostras orgânicas, grande parte dos problemas enfrentados durante a análise é oriunda das dificuldades observadas na introdução das amostras no atomizador e devido à dificuldade de seleção de um método de calibração adequado. Como consequência, muito esforço tem sido gasto no desenvolvimento de métodos eficientes para o tratamento de tais amostras a fim de torná-las compatíveis com a instrumentação disponível no laboratório. Adicionalmente, a utilização de padrões preparados em óleos puros vem sendo empregada como estratégia para a minimização dos efeitos de matriz observados durante o processo analítico (Aucélio *et. al*, 2007).

Nas determinações de metais em líquidos orgânicos como o petróleo e seus derivados (**óleo diesel**), as técnicas espectrométricas de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês: *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*, ET AAS) são as mais exploradas (Damin *et. al*, 2009), em especial a GFAAS, devido às suas altas seletividade e precisão. Além disso, são relativamente mais baratas que as técnicas de espectrometria de fluorescência atômica, de massas e de ICP OES. Além dessas vantagens, a GFAAS é uma técnica muito sensível e consegue atingir limites de detecção

comparáveis aos das técnicas mais sofisticadas. Esta última característica é fundamental para a determinação de metais em combustíveis e outros derivados de petróleo, visto que as concentrações de metais nessas matrizes podem atingir níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou ainda menores.

## **4.2. Objetivos do capítulo**

O objetivo desse capítulo foi a determinação de Cu, Fe, Ni e Pb em amostras de óleo diesel empregando a extração induzida por quebra de emulsão. Os analitos foram escolhidos devido a sua relevância como contaminantes presentes neste tipo de amostra.

Os objetivos específicos investigados neste capítulo foram:

a) analisar a influência da concentração e da natureza dos surfactantes utilizados no preparo das emulsões;

b) analisar a influência da concentração de ácido nítrico utilizada no preparo das emulsões;

c) avaliar a eficiência da extração;

d) avaliar o tempo de quebra das emulsões;

d) determinar Cu, Fe, Ni e Pb em amostras de óleo diesel.

## **4.3. Materiais e métodos**

### **4.3.1 Instrumentação**

O equipamento utilizado para o desenvolvimento do trabalho foi um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite Varian (Mulgrave, Austrália), modelo AA240 Zeeman, equipado com forno de grafite GTA 120 e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman longitudinal e amostrador automático PSD, Varian. Medidas de absorbância integrada foram feitas usando tubos de grafite com plataforma de L'vov (Varian).

Argônio com 99,999% de pureza (Linde Gás) foi empregado como gás protetor do tubo de grafite e como gás de purga a uma vazão de 300 mL min<sup>-1</sup>.

Como fontes de radiação foram utilizadas lâmpadas de catodo oco (HCL) monoelementar para detecção dos analitos. A Tabela 1 apresenta condições operacionais utilizadas (comprimentos de onda, largura da fenda e as correntes das lâmpadas) para a determinação de cada um dos analitos determinados. O espectrômetro pode ser operado com até 4 lâmpadas.

**Tabela 1.** Condições de operação empregadas na determinação dos metais.

<b>Parâmetros</b>	<b>Cobre</b>	<b>Níquel</b>	<b>Ferro</b>	<b>Chumbo</b>
Comprimento de onda (nm)	324,8	232,0	248,3	383,3
Corrente da lâmpada (mA)	7,0	4,0	4,0	5,0
Largura da fenda (nm)	0,2	0,2	0,5	0,5
Gás	Argônio			

#### **4.3.2. Reagentes e soluções**

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada de alta pureza (resistividade 18,2 MW.cm) obtida em sistema Milli-Q (Millipore, Milford, MA, USA). Os reagentes usados foram de grau analítico e utilizados sem purificação adicional.

Soluções estoque contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cu, Fe, Pb e Ni foram armazenadas em frascos de polipropileno de alta densidade e sob refrigeração. Todas as soluções-padrão de referência utilizadas nesse trabalho foram preparadas diariamente a partir da solução estoque. Padrões organometálicos (Houston, TX, USA) de Cu, Fe, Ni e Pb com 1000 µg g<sup>-1</sup> foram diluídos em hexano (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil).

A solução ácida de Triton (TX-114 ou TX-100) utilizada para a emulsificação do óleo diesel foi preparada pela dissolução de exatamente 7,0 g de Triton (Acros Organics, St. Louis, EUA), em exatamente 100 mL de uma solução 10% v/v de HNO<sub>3</sub>. Ácido nítrico de alta pureza (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado para preparar as soluções e amostras.

Solução do modificador químico contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Pd foi preparada a partir da diluição apropriada da solução estoque 10000 mg L<sup>-1</sup> em Pd (Merck).

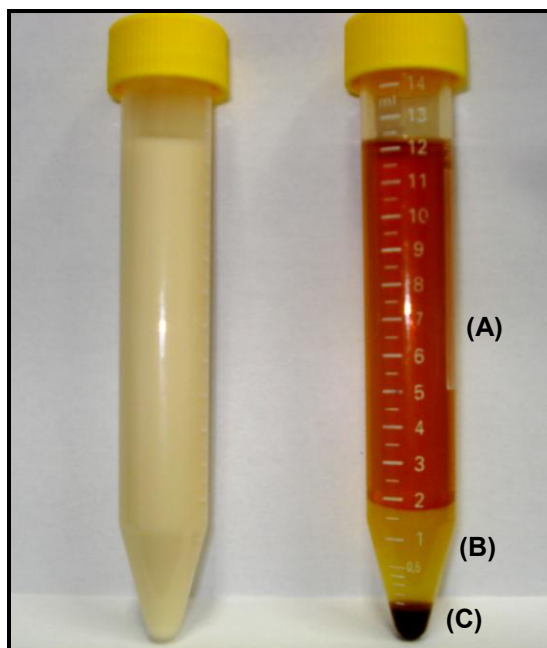
O óleo diesel (tipo B) utilizado nos experimentos foi adquirido em um posto de combustível de Niterói (Rio de Janeiro) e armazenado em um frasco de vidro âmbar que foi mantido na geladeira durante o desenvolvimento da metodologia. Outras duas amostras foram adquiridas em postos de combustível de distribuidores diferentes também na cidade de Niterói e outras três amostras foram adquiridas de três postos de combustíveis (diferentes distribuidoras) da cidade de Viçosa, Minas Gerais. Elas foram armazenadas da mesma forma como o óleo diesel utilizado nos experimentos de otimização.

#### **4.3.3. Limpeza da Vidraria**

Todas as vidrarias e materiais plásticos utilizados foram lavados com água corrente, imersas em solução de detergente Extran alcalino (Vetec) por 48 horas, em seguida enxaguadas com água desionizada, e imersos em 20% v/v HNO<sub>3</sub> por, pelo menos, 24 h. Antes do uso, esses materiais foram cuidadosamente lavados com água ultrapura e secas em estufa a 40 °C (exceto material volumétrico), evitando qualquer contato com materiais metálicos e poeira. Um rigoroso controle dos brancos foi realizado para evitar problemas de contaminação.

#### **4.3.4. Procedimento para extração induzida por quebra de emulsão**

A extração de metais a partir de amostras de óleo diesel foi realizada pela nova abordagem proposta neste trabalho. O primeiro passo do processo da extração induzida por quebra de emulsão foi a formação de emulsões estáveis de água em óleo diesel, o que foi conseguido através da mistura manual vigorosa de 10 mL de óleo diesel com 2 mL de uma solução de ácido nítrico com Triton X-114 em tubos plásticos com capacidade de 15 mL. Logo após a formação das emulsões, o tubo foi transferido para um banho de água com temperatura controlada e mantida em  $80 \pm 2$  °C, onde foi aquecida por 15 min. Após decorrido o tempo de aquecimento, a emulsão foi totalmente quebrada, sendo formadas três fases assim separadas: (i) a fase superior, que é a fase orgânica contendo apenas o óleo diesel, (ii) uma fase aquosa ácida contendo os metais extraídos e (iii) a fase inferior, que é uma fase rica em surfactante (Figura 2). Uma alíquota de 1 mL é retirada da fase aquosa com o auxílio de uma micropipeta. Um volume exato desta solução foi diluída (quando necessário) com água purificada e a solução foi analisada por GFAAS em relação à concentração de Cu, Fe, Ni e Pb.



**Figura 2.** Emulsão (1) antes e (2) após o aquecimento para a quebra da emulsão. (A) fase óleo diesel, (B) a fase aquosa e (C) fase rica em surfactante.

#### 4.3.5. Determinação de metais por GFAAS

Para todos os metais determinados, um volume de 20  $\mu\text{L}$  da amostra (extrato aquoso obtido pela quebra da emulsão) ou soluções padrão (preparadas em 1% v/v  $\text{HNO}_3$ ) foi injetado no tubo de grafite. Para Fe, Cu, Ni, o programa de temperatura foi executado logo após a inserção da amostra no tubo de grafite por não haver necessidade do uso de modificadores químicos. No entanto, para Pb, 10  $\mu\text{L}$  de uma solução de paládio  $1000 \text{ mg mL}^{-1}$  foi usada como modificador químico. A solução de Pd foi injetada no tubo de grafite após a injeção da amostra. As medições foram realizadas sempre no modo absorvância integrada. Para as medições das emulsões, um volume de 20  $\mu\text{L}$  de emulsão também foi utilizado e as condições instrumentais foram as mesmas utilizados para a medições das soluções padrão. Para os extratos

obtidos da quebra da emulsão e os padrões aquosos o programa de temperatura utilizado foi o indicado pelo fabricante. Já para as emulsões o programa de temperatura foi modificado, a fim de adaptá-lo à medida das emulsões.

#### **4.4. Resultados e discussão**

Nos resultados apresentados neste capítulo foram avaliados a eficiência da extração e o tempo necessário para quebrar as emulsões. Para isso, as influências de diferentes parâmetros foram investigadas.

##### **4.4.1. Programa de Temperatura**

Na determinação de metais por absorção atômica em forno de grafite, o programa de aquecimento é um dos principais parâmetros a ser otimizado para a obtenção de melhores sinais de absorbância.

O comportamento térmico dos analitos nas emulsões foi estudado por meio de curvas de temperatura de pirólise e de atomização. Após a otimização do programa de temperatura foi possível determinar a temperatura máxima permitida na etapa de pirólise sem que ocorram perdas dos analitos, bem como a melhor temperatura de atomização para que não ocorram problemas e reprodutibilidade do sinal. Foi possível, também, avaliar o sinal de fundo durante estas etapas e adotar as melhores condições possibilitando atingir um máximo de sensibilidade, com o mínimo sinal de fundo.

O programa de aquecimento do atomizador utilizado na determinação dos analitos nas soluções aquosas não foi otimizado para esse trabalho e os

valores utilizados são os fornecidos pelo fabricante e são apresentados na Tabela 2. Para Pb foi usado modificador químico.

**Tabela 2.** Programa de temperatura aplicado na análise dos extratos aquosos obtidos pela extração.

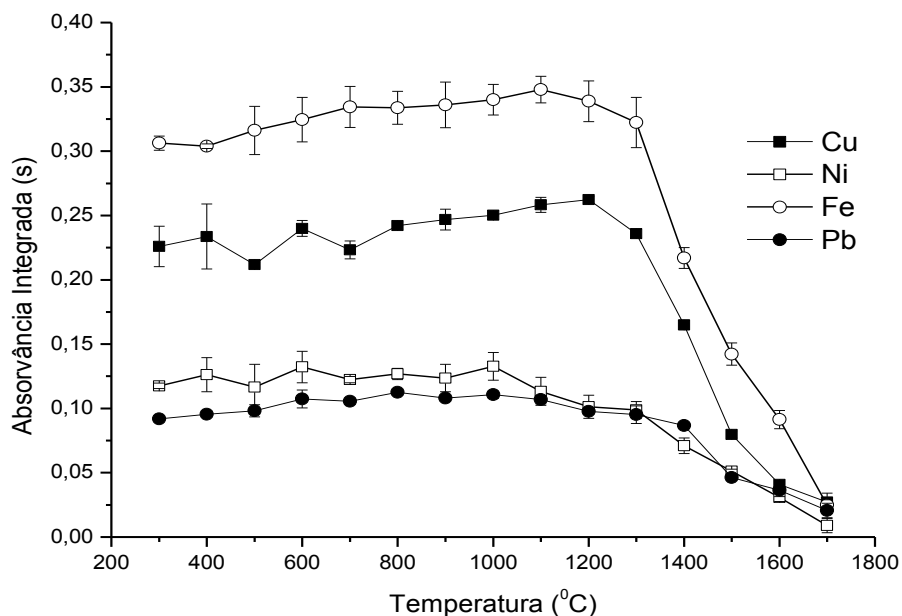
<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa(s)</b>	<b>Patamar (s)</b>	<b>Vazão do gás (L.min<sup>-1</sup>)</b>
Secagem	50	5	0	0,3
	90	40	0	0,3
	120	10	5	0,3
Pirólise	900 (Cu)	5	3	0,3
	1000 (Fe)			
	1000 (Ni)			
	800 (Pb)			
Atomização	2300 (Cu)	1	2	0
	2300 (Fe)			
	2400 (Ni)			
	2100 (Pb)			
Limpeza	2500	2	1	0,3

As temperaturas de pirólise e atomização usadas para determinar os analitos em meio aquoso não garantem que o programa de aquecimento esteja otimizado para as emulsões. Por isso, foram construídas curvas de pirólise e atomização para a determinação dos analitos nas amostras de diesel preparadas na forma emulsão uma vez que, é importante observar o

comportamento térmico dos elementos de interesse na presença da amostra sob a forma de emulsão. Para a escolha das melhores condições foram consideradas a forma do pico de absorção atômica e a separação do mesmo do sinal de fundo.

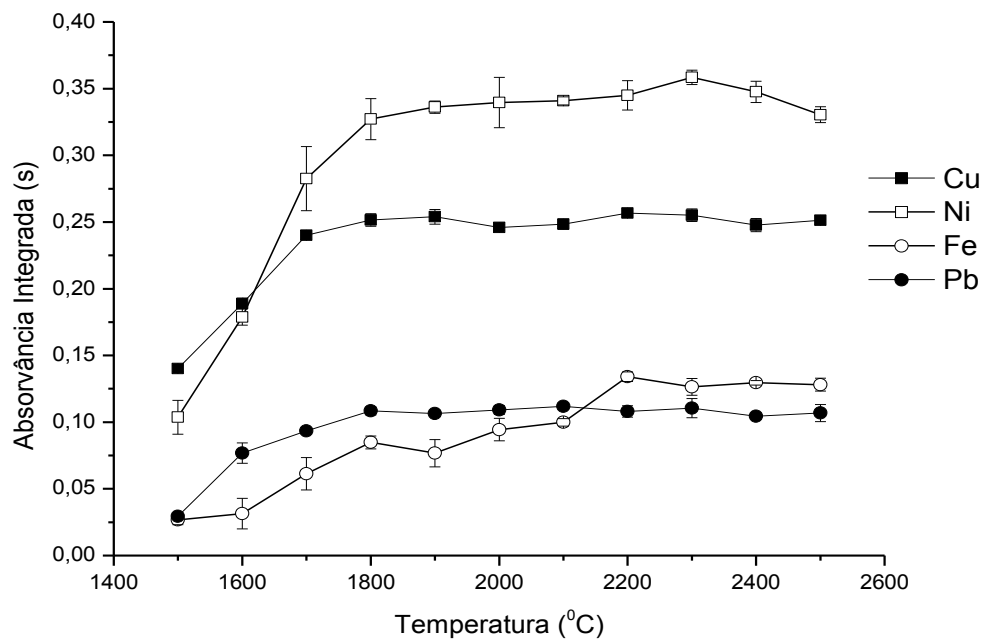
Para a construção das curvas de pirólise e atomização foi usada uma emulsão obtida pela mistura de 10 mL de óleo diesel com 2 mL de uma solução de ácido nítrico 10% v/v com 7% m/v de Triton X-114. Paládio 1000 mg mL<sup>-1</sup> foi usado como modificador químico para obtenção das curvas de pirólise e atomização de Pb. O experimento foi realizado de forma convencional, variando a temperatura de pirólise entre 300 e 1700 °C (temperatura de atomização fixadas em 2200 °C para Cu e Fe, 2300 °C para Ni e 2100 °C para Pb) e a temperatura de atomização entre 1500 e 2500 °C (temperaturas de pirólise fixadas no valor escolhido de acordo com o experimento anterior).

Como pode ser observado na Figura 3, quando a amostra é injetada na forma de emulsão, a curva de pirólise para Cu mostra que este metal não é volatilizado em temperaturas de até 1200 °C. O Fe apresentou um comportamento um pouco diferente do Cu, sendo estável até 1100 °C. Já nas curvas de Ni e Pb foi observado que o sinal analítico é estável até a temperatura de 1000 °C. Para todos os analitos uma contínua diminuição do sinal analítico foi notada quando foram usadas temperaturas mais elevadas das citadas acima, indicando a volatilização dos analitos na etapa de pirólise.



**Figura 3.** Curvas de pirólise para Cu (■), Fe (○), Ni (□) e Pb (●) em meio da emulsão.

Curvas de atomização foram construídas fixando as temperaturas de pirólise em 1100, 1100, 1000, 1000 °C para Cu, Fe, Ni e Pb respectivamente (Figura 4). O perfil da curva de atomização para Cu, Fe e Pb mostrou que a melhor sensibilidade, pode ser alcançada quando estes metais são atomizados em temperaturas superiores a 1800 °C. Para o Ni, o sinal analítico foi máximo e constante em temperaturas de atomização superiores a 2200 °C.



**Figura 4.** Curvas de atomização para Cu (■), Fe (○), Ni (□) e Pb (●) em meio da emulsão.

Os valores de absorção de fundo encontrados sempre estiveram dentro da faixa de trabalho do equipamento, e puderam ser perfeitamente corrigidos.

O tempo e a temperatura de secagem foram as mesmas utilizados no trabalho de Cassella e colaboradores (2011). O programa de aquecimento do atomizador utilizado na determinação dos analitos nas emulsões é apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Programa de temperatura aplicado na análise das emulsões.

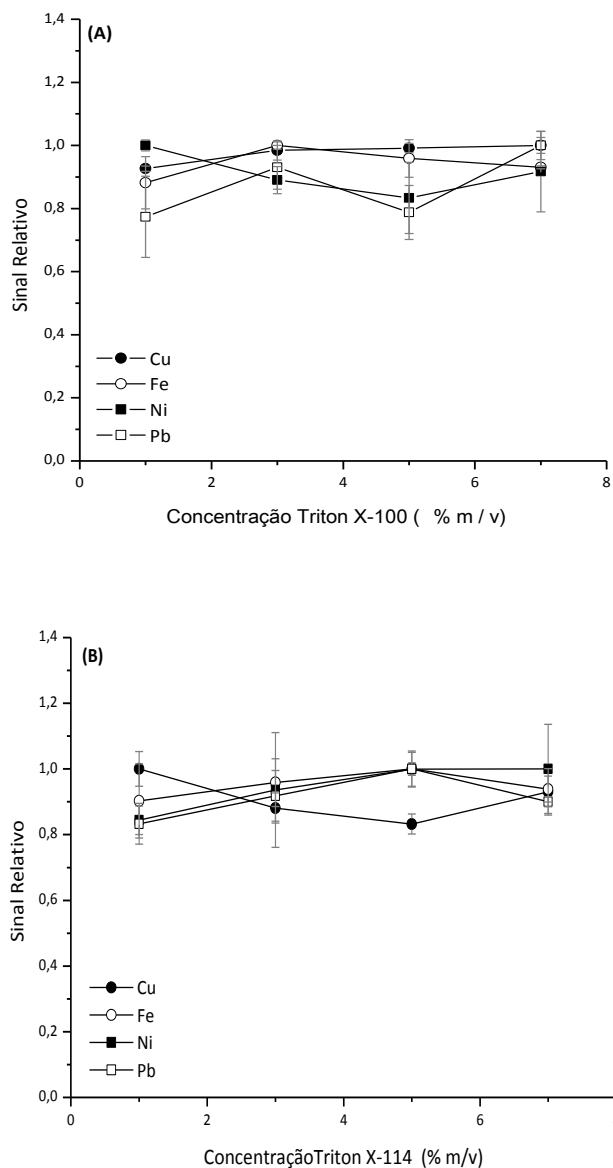
<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa</b>	<b>Patamar (s)</b>	<b>Vazão do gás (L.min<sup>-1</sup>)</b>
Secagem	50	5	0	0,3
	250	100	10	0,3
Pirolise	1100 (Cu)	5	3	0,3
	1100 (Fe)			
	1000 (Ni)			
	1000 (Pb)			
Atomização	2300 (Cu)	1	2	0
	2300 (Fe)			
	2400 (Ni)			
	2100 (Pb)			
Limpeza	2500	2	1	0,3

#### **4.4.2. Influência da concentração de surfactante**

O primeiro parâmetro avaliado na otimização da metodologia foi a influência da concentração do surfactante (Triton X-100 e Triton X-114). Inicialmente, foi avaliada a influência deste parâmetro sobre a magnitude dos sinais obtidos para cada analito.

O experimento foi realizado através da variação (na faixa de 1 - 7% m/v) da concentração de Triton X-100 ou Triton X-114 na solução empregada para a emulsificação do óleo diesel, que em todos os experimentos foi realizada através da mistura de 10 mL de óleo diesel com 2 mL da solução aquosa contendo o surfactante e 10% v/ v de HNO<sub>3</sub>. Em seguida, as emulsões foram aquecidas a 70 e 80 °C e mantidas a estas temperaturas até a quebra das emulsões. Em seguida, 1,5 mL da fase aquosa foi coletada e utilizada para a determinação dos metais de interesse. Cada metal foi medido por meio das condições instrumentais condições listadas na Tabela 1. Quando necessário,

diluições das soluções foram feitas para evitar sinais de absorvância fora da faixa linear. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.

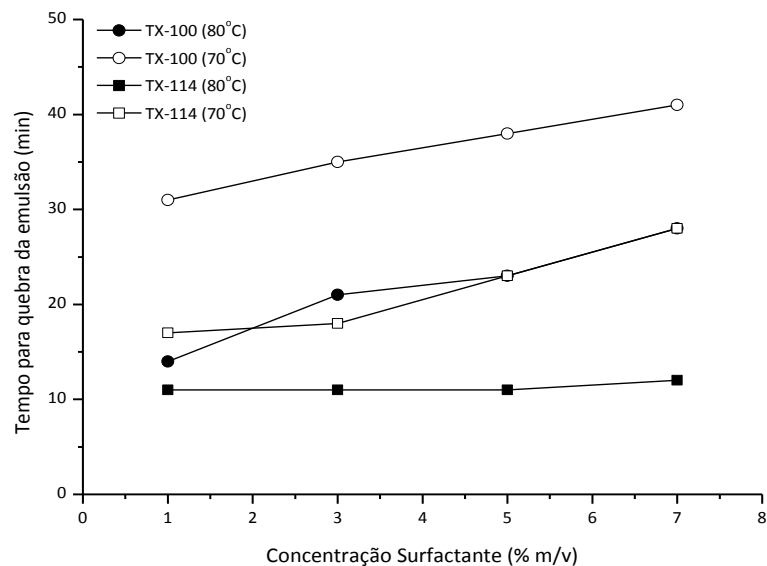


**Figura 5.** Efeito da concentração de surfactante na extração dos analitos pela extração induzida por quebra de emulsão. (A), Triton X-100 e (B), Triton X-114. Concentração de  $\text{HNO}_3 = 10\% \text{ v/v}$ .

Como pode ser observado na Figura 5, não ocorreu uma variação notável na magnitude dos sinais de absorvância quando empregou-se

diferentes concentrações de Triton X-100 ou Triton X-114 nas soluções usadas para a emulsificação. O sistema se comportou como o esperado, uma vez que o surfactante não deve participar do processo de extração, sendo usado apenas para promover a emulsificação da fase aquosa ácida no óleo diesel, o que foi possível em toda as concentrações avaliadas.

A influência da concentração do surfatante também foi avaliada em termos do tempo necessário para a quebra das emulsões (Figura 6). Neste caso, os experimentos foram realizados em duas temperaturas (70 e 80 °C) de modo a verificar se a temperatura também influenciava no processo de extração. Como esperado, os resultados mostraram que o uso da temperatura mais alta acelerou a separação de fases para ambos os surfatantes. As emulsões formadas com Triton X-114 foram quebrados em um tempo menor em relação aquelas preparadas com Triton X-100, indicando que as emulsões formadas com Triton X-114 são menos estáveis, ou seja, mais adequadas para o procedimento. De uma maneira geral, o emprego de maiores concentrações de surfactantes aumenta o tempo necessário para a quebra da emulsão, provavelmente porque nessa situação mais eficiente é a emulsificação.



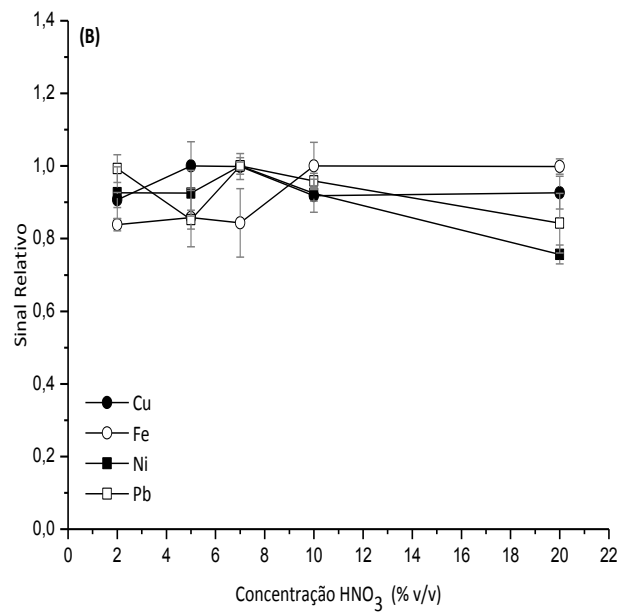
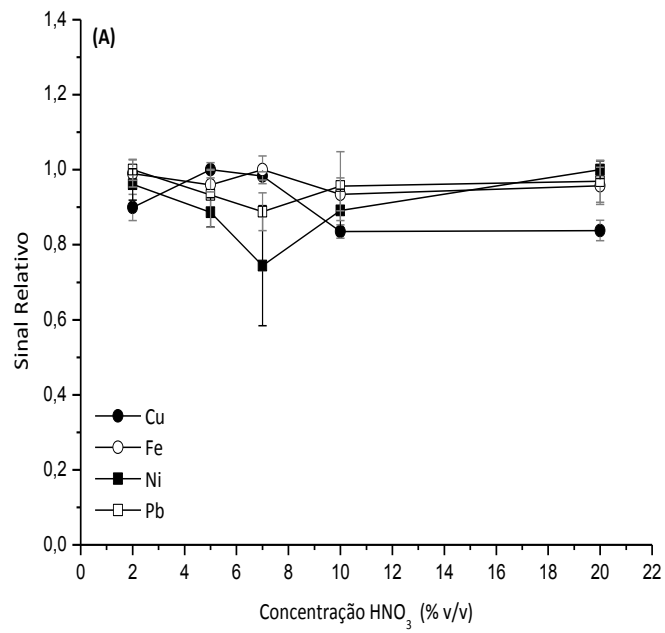
**Figura 6** Efeito da concentração dos surfactantes no tempo necessário para a quebra das emulsões.

No entanto, quando Triton X-114 foi utilizado para preparação das emulsões e uma temperatura de 80 °C foi aplicada para a quebra, não houve variação observada no tempo necessário para obter a separação das fases com a variação da concentração do surfactante, sendo possível observar a total separação das fases aquosa e óleo logo após 11-12 minutos de aquecimento. É importante ressaltar que o aumento da concentração do surfactante facilitou o preparo das emulsões de água em óleo utilizadas neste trabalho. Assim, decidiu-se empregar uma concentração de 7% m/v de surfactante em todos os demais experimentos.

#### **4.4.3. Influência da concentração de ácido nítrico**

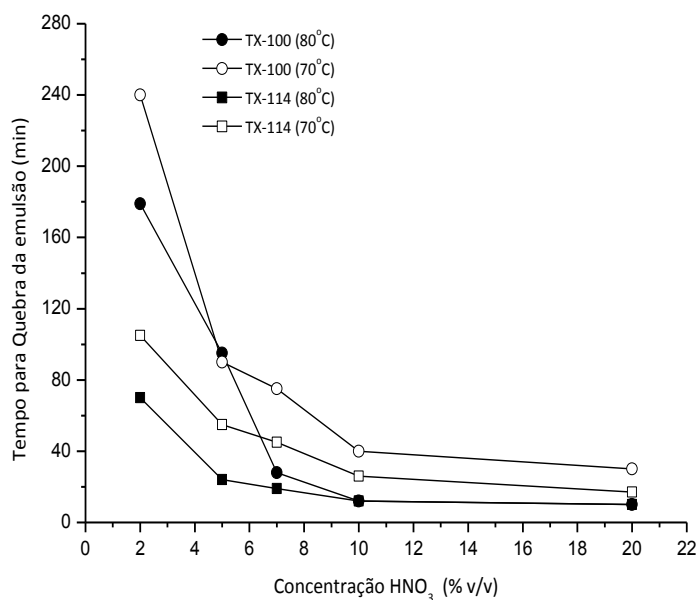
A concentração de ácido nítrico na emulsão desempenha um papel importante na metodologia proposta, é o ácido o responsável pela extração dos metais a partir do óleo, onde estão presentes na forma de moléculas organometálicas ou complexos orgânicos. As emulsões foram preparadas com Triton X-100 e Triton X-114 (na concentração de 7% m/v) e processo de quebra emulsão foi avaliado em 70 e 80 °C.

O uso de soluções com diferentes concentrações de ácido nítrico não causaram variação significativa dos sinais analíticos nas concentrações testadas (2 - 20% v/v) para ambos os surfactantes (Figura 7). Estes resultados mostram que na concentração de ácido de 2% v/v já foi suficiente para promover a extração dos metais a partir da fase óleo para fase aquosa.



**Figura 7.** Efeito da concentração de ácido nítrico na extração dos analitos pela extração induzida por quebra de emulsão. (A), Triton X-100 e (B), Triton X-114. Concentração de surfactante sempre igual a 7% m/v.

Em contrapartida, a concentração de  $\text{HNO}_3$  apresentou um efeito significativo sobre o tempo necessário para a quebra das emulsões. Como pode ser observado na Figura 8, o aumento da concentração de ácido resultou em uma forte diminuição do tempo de aquecimento necessário para induzir a separação das fases óleo e água nas duas temperaturas testadas. Além disso, em todos os casos, foi observada uma queda acentuada do tempo necessário para a quebra das emulsões, quando a concentração de  $\text{HNO}_3$  variou de 2 a 10% v/v, e, após esta concentração, o tempo necessário para a quebra das emulsões diminuiu de maneira bem menos acentuada. Este comportamento pode ser creditado ao efeito da concentração iônica na estabilidade da emulsão. Com o aumento da concentração iônica, a emulsão é desestabilizada porque a água emulsificada tende a solvatar os íons em solução, deixando as micelas responsáveis pela emulsificação. Este fenômeno já foi relatado na literatura para emulsões de água em óleo preparadas com surfactantes não-iônicos (Borges *et. al*, 2009). É importante ressaltar que as emulsões com Triton X-114 são menos estáveis que as formadas com Triton X-100, dessa maneira, elas sempre quebraram em tempos menores.

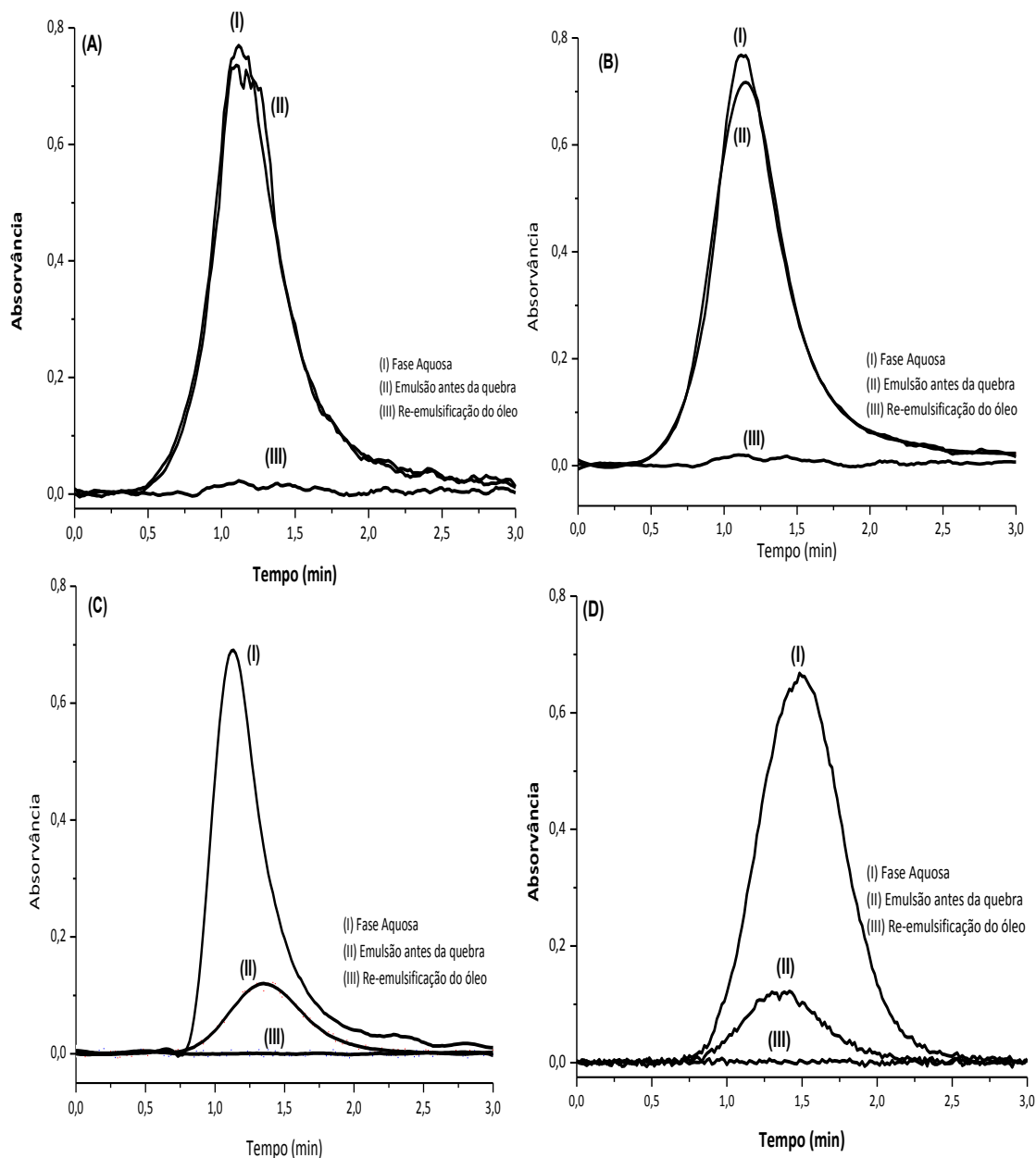


**Figura 8.** Efeito da concentração de ácido nítrico no tempo necessário para a quebra das emulsões.

Diante dos resultados obtidos nos experimentos anteriores, todas as análises subsequentes foram realizadas emulsificando 10 mL de óleo diesel com 2 mL de uma solução 7% m/V de Triton X-114 em 10% v/v de HNO<sub>3</sub>. A quebra das emulsões foram induzidas por aquecimento a 80 °C durante 15 minutos e cerca de 1,5 mL da fase aquosa foi coletada e utilizada para determinação de metais por GFAAS.

#### **4.4.4. Avaliação da eficiência da extração**

Depois de estabelecer as condições ótimas de extração, um teste foi realizado a fim de verificar se o procedimento proposto foi eficiente na extração dos metais para a fase aquosa a partir do óleo. Neste experimento, uma amostra de óleo diesel fortificado com 50 µg L<sup>-1</sup> dos analitos (padrão organometálico) foi emulsificada (nas condições otimizadas) e uma alíquota de 500 µL foi separada para ser injetada no espectrômetro antes da aplicação do procedimento de extração. Logo após, o procedimento de extração foi aplicado ao restante da emulsão. Tanto a emulsão (separada no início do experimento) quanto a fase aquosa obtida após quebra da emulsão foram injetados separadamente no espectrômetro, a fim de registrar os sinais analíticos para cada um dos analitos. Finalmente, a fase óleo obtida após a quebra da emulsão foi separada e novamente emulsificada, como foi feito com a amostra fortificada. A nova emulsão obtida também foi injetada no equipamento (GFAAS) e os sinais analíticos para os analitos também foram registrados. Como pode ser observado na Figura 9, os sinais de absorvância verificados nas medidas das fases aquosa obtidas pelo procedimento de extração foram elevados mesmo quando elas foram diluídas cinco vezes (como no caso do Cu e Fe), evidenciando que os metais são eficientemente transferidos do óleo para a solução ácida após a quebra da emulsão.



**Figura 9.** Perfis dos sinais de Cu (A), Fe (B), Pb (C) e Ni (D) obtidos nas injeções de (I) extrato aquoso da extração (5 vezes diluídos no caso do Cu e Fe), (II) a emulsão e (III) o óleo re-emulsificado após a aplicação da extração induzida por quebra de emulsão.

A injeção direta da emulsão gerou sinais de absorvância menores para todos os metais, como consequência da menor concentração dos metais na emulsão em comparação com as suas concentrações na fase aquosa após a extração. A Tabela 4 apresenta os valores dos sinais analíticos obtidos para as

três soluções. Os valores obtidos indicam que após a aplicação da metodologia nas condições otimizadas a transferência dos metais presentes no óleo diesel para a fase aquosa foi quantitativa, pois o fator de pré-concentração da metodologia é de cinco vezes e os valores obtidos nos extratos (quando não diluídos) são em média cinco vezes maiores que os valores nas emulsões. Assim, esta nova estratégia pode ser empregada na determinação dos metais selecionados nas amostras de óleo diesel.

**Tabela 4.** Sinais de absorvância integrada no extrato aquoso da extração, na emulsão e no óleo re-emulsificado. Os valores são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

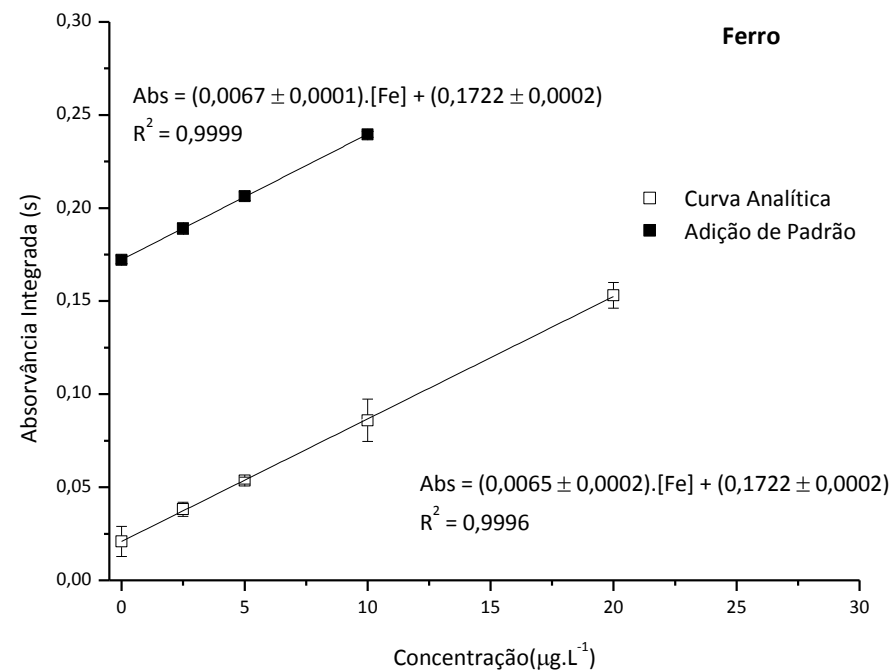
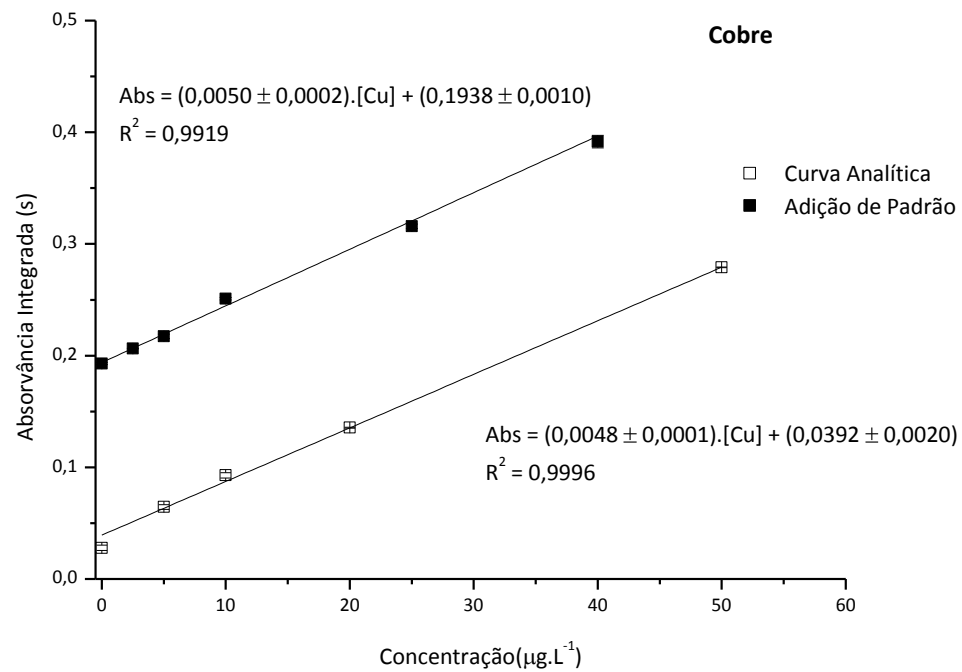
Analitos	Absorvância Integrada		
	Extrato	Emulsão	Re-emulsificação
Cobre	0,4899* $\pm$ 0,0084	0,4664 $\pm$ 0,0084	0,0149 $\pm$ 0,0041
Ferro	0,4106* $\pm$ 0,0160	0,3951 $\pm$ 0,0229	0,0088 $\pm$ 0,0053
Níquel	0,4471 $\pm$ 0,0310	0,0894 $\pm$ 0,0310	0,0158 $\pm$ 0,0088
Chumbo	0,3376 $\pm$ 0,0103	0,0684 $\pm$ 0,0032	0,0042 $\pm$ 0,0003

\* Solução diluída 1:5.

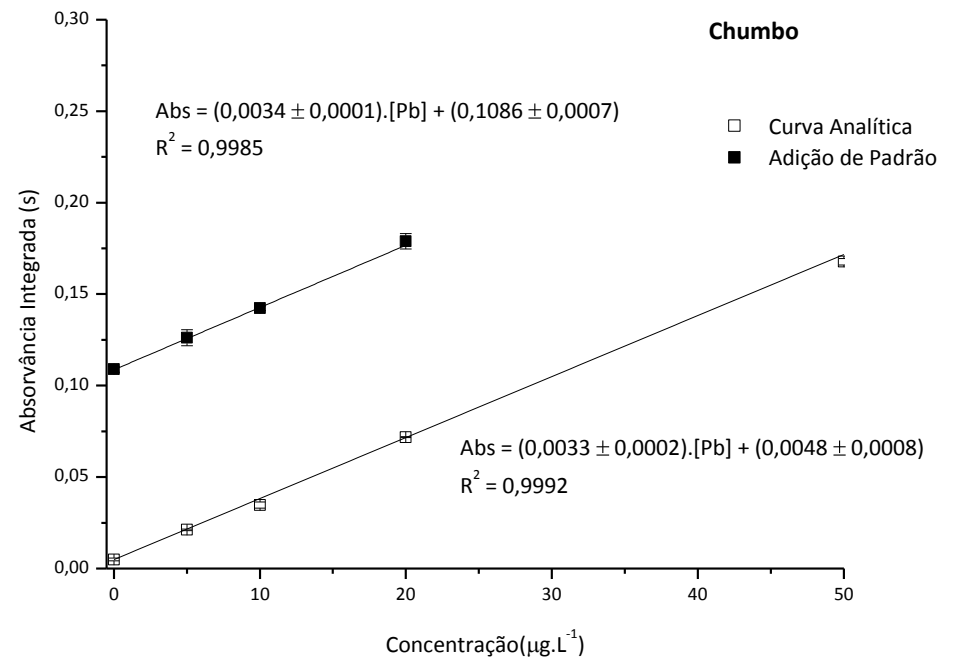
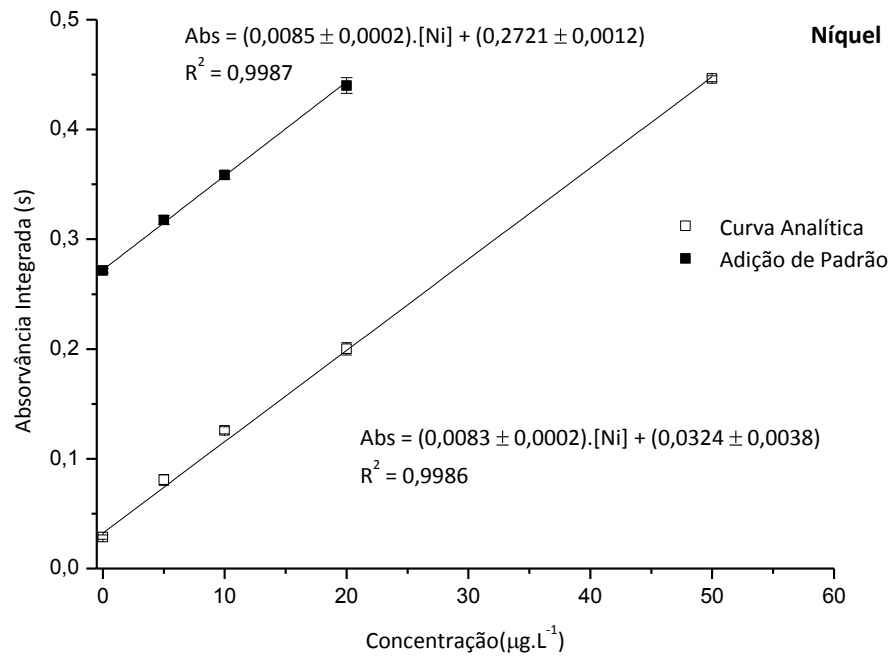
#### 4.4.5. Figuras de mérito e aplicação da metodologia

Uma forma de identificar a existência de possíveis interferências no desenvolvimento do método foi construir curvas analíticas com padrão aquoso e curvas de adição de padrão nos extratos e assim, comparar os coeficientes das retas obtidas para cada analito (Figuras 10 e 11). O método das adições de padrão é freqüentemente usado quando a composição da amostra é

desconhecida e interferências causadas por concomitantes podem se manifestar. As curvas de adição foram construídas a partir da adição de padrões aquosos ao extrato. As curvas analíticas foram construídas no mesmo meio das condições de extração, ou seja, solução aquosa com 10% v/v de  $\text{HNO}_3$  e 7% m/v de TX-114. Como pode ser observado nas Figuras 10 e 11, para todos os elementos não há diferença estatística na relação linear entre os dois meios de calibração. Neste caso, considerou-se que a quantificação das amostras pôde ser realizada por calibração externa.



**Figura 10.** Comparação entre as curvas analíticas e as curvas de adição de padrão para cobre e ferro.



**Figura 11.** Comparação entre as curvas analíticas e as curvas de adição de padrão para níquel e chumbo.

A precisão da metodologia foi estimada a partir da quantificação dos metais em cinco extratos obtidos a partir da aplicação do procedimento a cinco alíquotas independente da mesma amostra contendo  $37,4 \mu\text{g L}^{-1}$  Cu,  $149 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe,  $6,2 \mu\text{g L}^{-1}$  Ni e  $5,7 \mu\text{g L}^{-1}$  Pb. Os desvios padrão relativos das cinco determinações foram de 4,5%, 3,5%, 3,3% e 8,8% para Cu, Fe, Ni e Pb, respectivamente. O fator de pré-concentração realizado foi de 5 vezes para todos os elementos, uma vez que a extração quantitativa foi observada em todos os casos, sendo possível extrair todos os analitos em estudo a partir de 10 mL de óleo diesel para 2 mL de fase aquosa.

A fim de avaliar a exatidão do método para a determinação destes metais nas amostras de óleo diesel, foram realizados testes de recuperação e também a comparação dos resultados obtidos pelo método proposto com os resultados obtidos pela injeção direta das amostras na forma de emulsão.

A injeção direta das amostras na forma de emulsão (método de referência) apresenta como desvantagem em relação ao método proposto o fato da amostra sofrer uma diluição (mesmo que pequena) e principalmente a necessidade das amostras serem quantificadas por curvas de adição de padrão.

Na Figura 12 são apresentadas as curvas de adição padrão, para cada um dos analitos nas 5 amostras analisadas. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

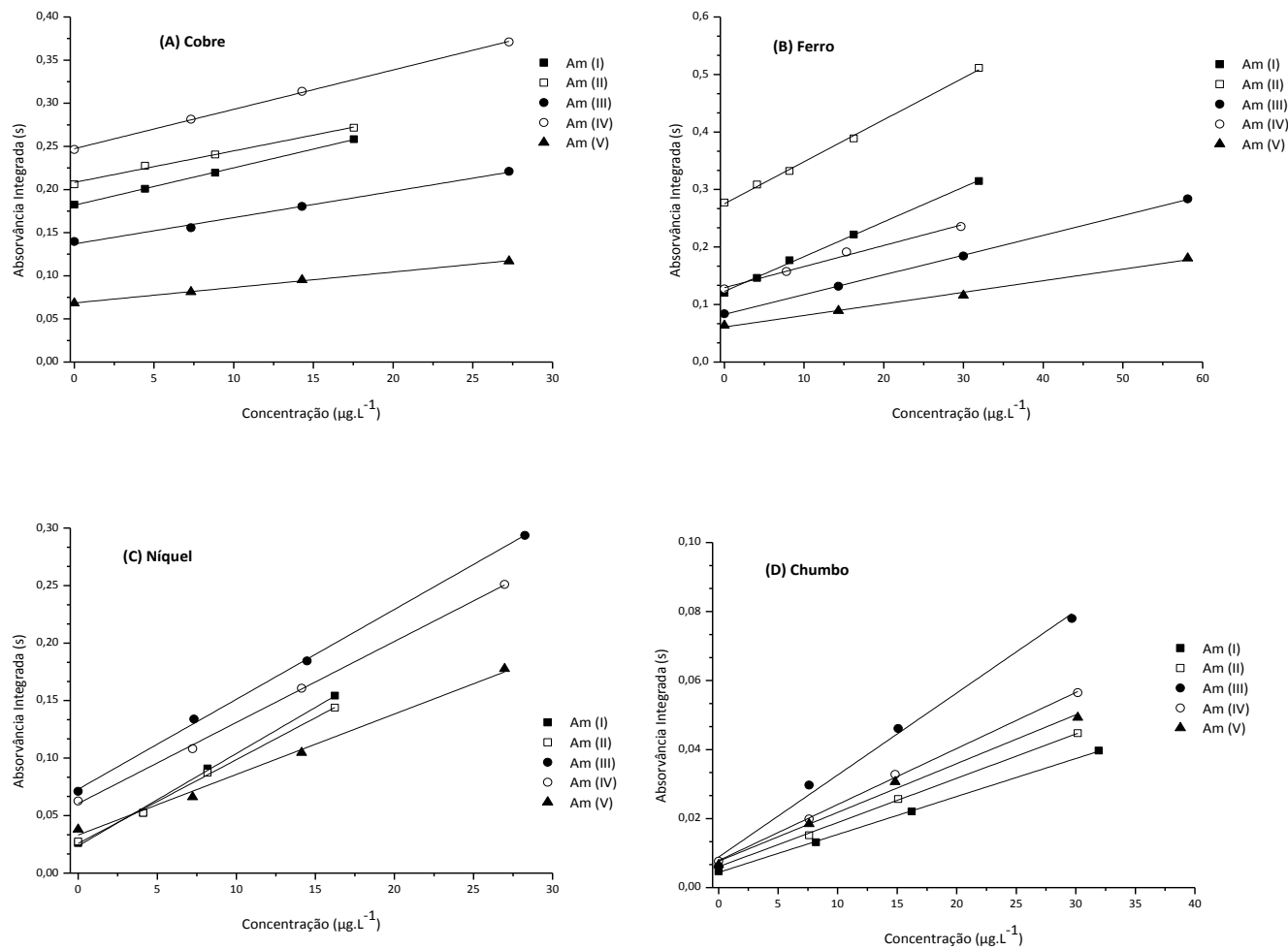


Figura 12. Curvas de adição de padrão, nas emulsões para (A) Cu, (B) Fe, (C) Ni e (D) Pb nas amostras de óleo diesel.

Os LDs e LQs foram calculados como a razão entre três vezes (10 vezes no caso dos LQs) o desvio padrão de dez medidas consecutivas da solução do branco (solução com 10% HNO<sub>3</sub> e 7% m/v de TX-114) e a inclinação da curva de analítica. Na Tabela 5 são apresentados os limites de detecção e quantificação para Cu, Fe, Ni e Pb pelos dois métodos utilizados. Com já descrito anteriormente uma vantagem do método proposto em relação ao método de referência é a questão da diluição ou não da amostra, essa questão fica evidenciada quando observamos os valores dos limites de detecção e quantificação apresentados na Tabela 5. Vale lembrar que estes limites foram estimados para a amostra original, levando-se em conta o fator de pré-concentração e/ou diluição obtido de acordo com a metodologia aplicada.

**Tabela 5.** Comparação entre os limites de detecção e quantificação do método proposto e do método de referência.

Analito	Limite Detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Limite Quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	Método (I)*	Método (II)**	Método (I)*	Método (II)**
Cobre	0,11	0,49	0,37	1,63
Ferro	0,18	0,88	0,60	2,93
Níquel	0,14	0,76	0,47	2,53
Chumbo	0,29	1,01	0,97	3,34

\* (I) Método proposto; (II) Método de referência

Além da comparação entre os métodos, um teste de recuperação foi realizado pela adição dos metais as amostras na forma de compostos organometálicos (padrões Conostan), a fim de verificar a eficiência do processo de extração e da exatidão do método proposto. A limitação deste procedimento é o fato do analito adicionado não estar necessariamente na mesma forma que o analito presente na amostra. Os percentuais de recuperação verificados neste experimento são apresentados na Tabela 6. Para todos os metais em estudo, os percentuais de recuperação foram adequados para fins quantitativos, sendo sempre situado entre 85,2 e 109%.

**Tabela 6.** Resultados obtidos no teste de recuperação. Os valores de recuperação estão expressos como média  $\pm$  DP (n = 3).

Amostras	Analitos							
	Cobre		Ferro		Níquel		Chumbo	
	Adição	Recuperação	Adição	Recuperação	Adição	Recuperação	Adição	Recuperação
I	4,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	89,1 $\pm$ 9,2%	2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	108 $\pm$ 1%	2,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	90,0 $\pm$ 6,9%	4,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	89,1 $\pm$ 1%
	9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	98,4 $\pm$ 1,0%	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	101 $\pm$ 2%	9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	101 $\pm$ 3%	9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	109 $\pm$ 2%
II	4,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	85,3 $\pm$ 3,0%	2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	101 $\pm$ 3,8%	2,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	92,9 $\pm$ 2,9%	4,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	97,4 $\pm$ 5,3%
	9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	94,4 $\pm$ 3,4%	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	94,1 $\pm$ 1,2%	9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	100 $\pm$ 3%	9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	103 $\pm$ 6%
III	5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	88,7 $\pm$ 5,7%	4,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	87,5 $\pm$ 6,0%	4,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	109 $\pm$ 6,2%	5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	92,0 $\pm$ 6,6%
	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	105 $\pm$ 2%	8,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	97,5 $\pm$ 2,6%	8,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	103 $\pm$ 2,8%	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	87,7 $\pm$ 2,2%
IV	5,0 $\mu\text{g L}$	102 $\pm$ 2,0%	4,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	95,1 $\pm$ 4,0%	4,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	85,2 $\pm$ 7,4%	5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	90,7 $\pm$ 6,7%
	10 $\mu\text{g L}$	98,0 $\pm$ 3,7%	8,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	103 $\pm$ 3%	8,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	104 $\pm$ 2,9%	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	107 $\pm$ 4%
V	5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	107 $\pm$ 3%	4,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	98,1 $\pm$ 1,7%	4,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	89,6 $\pm$ 5,0%	5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	88,5 $\pm$ 5,6%
	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	104 $\pm$ 2%	8,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	99,8 $\pm$ 4,5%	8,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	90,0 $\pm$ 6,6%	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	94,2 $\pm$ 3,8%

Após a otimização dos parâmetros experimentais para a extração dos metais por quebra de emulsão, a metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação das concentrações de Cu, Ni, Pb e Fe em cinco amostras de óleo diesel, que foram adquiridas em postos de combustíveis local. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos na determinação dos metais nas amostras de óleo diesel pelo método de referência e pelo método proposto.

**Tabela 7.** Resultados obtidos na análise de cinco amostras de óleo diesel pelo método proposto (I) e pelo de referência (II). As concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dos analitos são expressas como a média  $\pm$  desvio padrão ( $n = 3$ ).

Analito	Método	Amostras				
		I	II	III	IV	V
Cu	1	42,4 $\pm$ 0,8	56,3 $\pm$ 2,2	47,0 $\pm$ 3,3	56,9 $\pm$ 6,7	37,4 $\pm$ 1,7
	2	40,2 $\pm$ 1,5	55,4 $\pm$ 1,3	44,6 $\pm$ 0,5	53,1 $\pm$ 1,4	37,1 $\pm$ 2,1
Fe	1	95,2 $\pm$ 2,5	181 $\pm$ 12	127 $\pm$ 11	198 $\pm$ 16	149 $\pm$ 5
	2	102 $\pm$ 1,8	188 $\pm$ 8	119 $\pm$ 5	205 $\pm$ 27	146 $\pm$ 9
Ni	1	3,0 $\pm$ 0,1	3,7 $\pm$ 0,3	9,3 $\pm$ 0,4	10 $\pm$ 0,7	6,2 $\pm$ 0,2
	2	3,1 $\pm$ 0,2	3,6 $\pm$ 0,1	9,1 $\pm$ 0,6	9,6 $\pm$ 1,1	6,1 $\pm$ 0,3
Pb	1	3,9 $\pm$ 0,2	4,5 $\pm$ 0,1	3,8 $\pm$ 0,2	5,2 $\pm$ 0,7	5,7 $\pm$ 0,5
	2	4,0 $\pm$ 0,2	4,7 $\pm$ 0,1	3,6 $\pm$ 0,2	5,1 $\pm$ 0,2	5,6 $\pm$ 0,3

As concentrações dos metais nas amostras determinadas pela metodologia proposta não foram estatisticamente diferentes daqueles obtidos pelo método de referência a um nível de confiança de 95% quando o teste *t*-Student pareado foi aplicado.

#### 4.5. Conclusões

A extração induzida por quebra de emulsão foi proposta pela primeira vez no presente trabalho. O método desenvolvido mostrou-se muito adequado para a extração total de Cu, Fe, Ni e Pb em amostras de óleo diesel tornando possível a quantificação desses elementos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite usando a calibração externa com padrões aquosos. Algumas das vantagens da metodologia é o fato de evitar vários inconvenientes relacionados com a medição direta de metais em amostras de óleo pela técnica GFAAS, tais como o uso de longos programas de temperatura (para permitir a decomposição lenta do óleo no interior do tubo de grafite) e também da observação de altos valores a absorção de fundo. Outra vantagem, foi a possibilidade de viabilizar a pré-concentração dos analitos nos extratos aquosos e conseqüentemente uma melhora da sensibilidade para todos os metais avaliados com limites de detecção da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$ .

A concentração de surfactante e de  $\text{HNO}_3$  utilizada na solução aquosa para emulsificação das amostras não apresentaram efeito significativo sobre a eficiência de extração (na faixa estudada), entretanto, essas concentrações influenciaram no tempo necessário para a quebra das emulsões. A melhor condição (mais rápida) de separação de fases (quebra da emulsão) foi observada em  $80\text{ }^\circ\text{C}$  usando Triton X-114 como surfactante.

O método foi aplicado com sucesso na determinação de Cu, Fe, Ni e Pb em cinco amostras de óleo diesel e pode ser considerado uma excelente alternativa aos métodos de preparo de amostra tais como, a digestão total das amostras ou até mesmo a injeção do óleo na forma de emulsão ou microemulsão.

## **5. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA PARA DETERMINAÇÃO DE ZINCO EM ÓLEO DIESEL POR FAAS UTILIZANDO A QUEBRA DE EMULSÃO COMO ESTRATÉGIA DE PREPARO DAS AMOSTRAS**

### **5.1. Introdução**

O desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais em combustíveis é de grande interesse ambiental e econômico por isso, o controle da presença de metais em produtos derivados do petróleo é um passo importante na indústria petroquímica. Porém vários problemas estão associados com as análises devido à alta complexidade da matriz orgânica das amostras (Korn, *et. al*, 2007).

As metodologias analíticas desenvolvidas devem ser simples, rápidas e de baixo custo, a fim de serem facilmente empregadas em procedimentos de rotina. Elas também devem ser sensíveis por causa das baixas concentrações de metais geralmente encontrados nesse tipo de amostras.

A espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de metais devido a sua seletividade, simplicidade e baixo custo do instrumento. Uma desvantagem é o fato de ser monoelementar e pouco sensível. Além disso, amostras com alto conteúdo orgânico prejudicam a análise direta por FAAS.

No desenvolvimento de um método analítico, várias etapas devem ser realizadas, e dentre elas, a etapa de otimização do procedimento, onde as variáveis do processo devem ser ajustadas para estabelecer as melhores condições de análise.

Na maioria dos procedimentos analíticos, são realizados processos de otimização univariados, ou seja, a influência de cada variável é estudada separadamente. Esta metodologia de otimização é considerada mais simples pela fácil interpretação dos resultados, entretanto, esse processo se caracteriza por ser uma estratégia de eficiência relativamente baixa, pois requer na maioria dos casos um grande número de experimentos consumindo assim tempo, trabalho e material. Além disto, a influência dos diferentes parâmetros do procedimento não é avaliada simultaneamente, o que torna menos provável encontrar os valores ótimos desejados (Ferreira *et al.*, 2002).

Procedimentos analíticos que envolvem técnicas multivariadas e planejamento estatístico de experimentos são cada vez mais utilizados no desenvolvimento de métodos analíticos. Estes procedimentos são considerados a forma mais eficiente de otimização de fatores, pois permitem a otimização simultânea de mais de uma variável, de maneira mais rápida, econômica e efetiva quando comparada com o processo univariado (Castro e Bacan, 2005).

Os procedimentos multivariados são, na maioria das vezes, baseados na geração e análise de superfícies de resposta e constituem um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para otimizar respostas analíticas, obtidas através de um modelo que é uma função de diversas variáveis chamadas de fatores. As metodologias de superfícies de resposta (MSR) representam um bom modo de ilustrar graficamente a relação entre as diferentes variáveis experimentais e suas respostas, oferecendo assim valiosas informações sobre o comportamento das variáveis na região estudada (Bezerra, 2003).

A metodologia de superfície de resposta, baseada em planejamento Doehlert (Doehlert, 1970) pode ser considerada uma das estratégias mais eficientes para a otimização de procedimentos analíticos (Hellal *et. al*, 2004) e

tem sido especialmente útil na otimização dos procedimentos de preparo de amostra (Soriano *et. al*, 2007; Brum *et. al*, 2008; Robaina *et. al*, 2009). O planejamento Doehlert pode ser considerado mais vantajoso e adequado para certas condições experimentais, pois apresenta facilidade na aplicação às variáveis experimentais necessitando de poucos experimentos; também permite a construção de planejamentos seqüências tornando mais fácil chegar à região onde a resposta máxima é esperada. Ademais a relação entre a quantidade de níveis e os fatores pode ser selecionada de forma a obter maiores informações sobre os fatores mais significantes ou problemáticos.

## 5.2. Objetivos

O objetivo principal deste capítulo foi propor a determinação de zinco em óleo diesel por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) usando como estratégia de preparo da amostra a extração induzida por quebra de emulsão. Como já mencionado no capítulo anterior, este procedimento evita o uso de grandes quantidades de solventes e ácidos, além de permitir a pré-concentração do analito antes da medida, tornando possível a sua determinação por um método instrumental simples, como FAAS, que foi operado de modo a permitir a injeção de partes isoladas dos extratos.

Os objetivos específicos investigados neste capítulo foram:

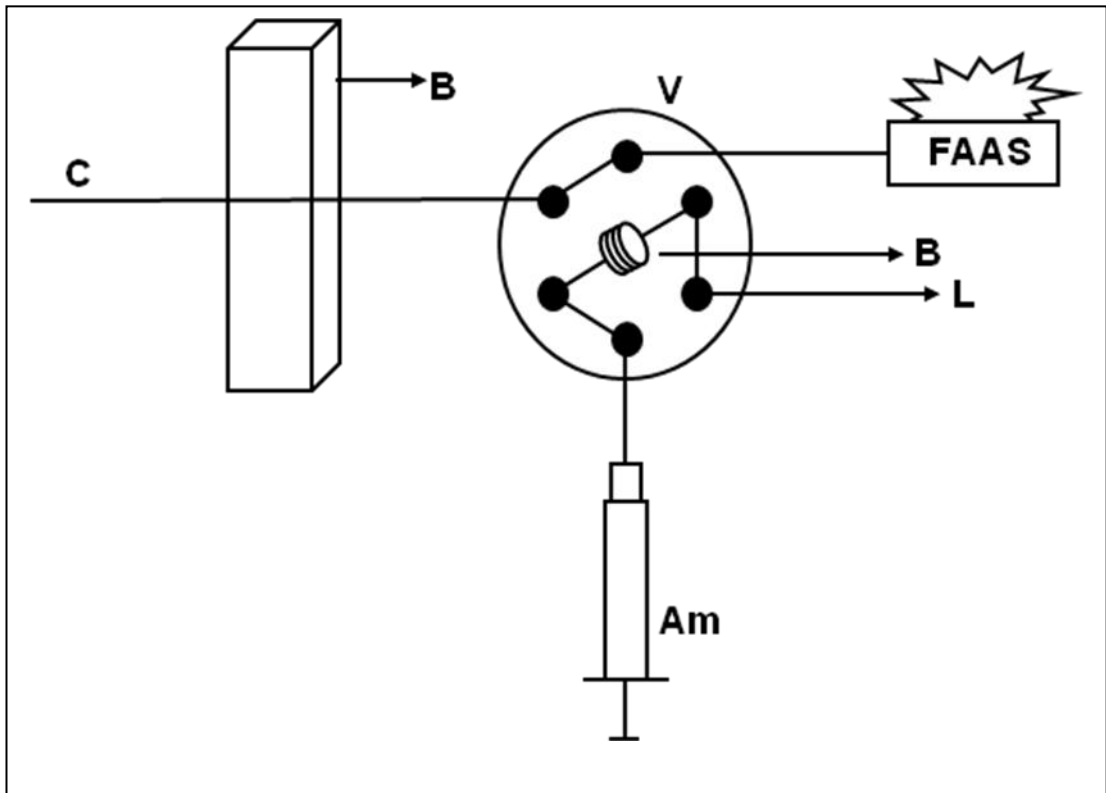
- Otimização do procedimento de extração de forma multivariada, a fim de alcançar maior sensibilidade conjugada com o menor tempo para o preparo das amostras;
- Avaliação das variáveis físicas do sistema de injeção da amostra tais como o volume da bobina de amostragem e a vazão do carreador;
- Determinação de zinco em seis amostras de óleo diesel aplicando a metodologia proposta otimizada.

### 5.3. Materiais e métodos

#### 5.3.1 Instrumentação

A determinação de zinco nos extratos foi realizada por um espectrômetro de absorção atômica com chama, Varian (Mulgrave, Austrália), modelo, AA240 FS, equipado com uma lâmpada de catodo oco de zinco, também fornecida pela Varian. A corrente de operação da lampada foi 5 mA. O comprimento de onda e a largura da fenda empregada em todas as medidas foram 213,9 nm e 1,0 nm, respectivamente, e uma chama com vazão de 13,5 L min<sup>-1</sup> de ar e 2 L min<sup>-1</sup> de acetileno foi utilizada para a atomização do zinco. O sistema de injeção da amostra (Figura. 13) foi montado com uma bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 (Villiers-le-Bel, França), equipado com tubos flexíveis de PVC (Tygon ®) e uma válvula de injeção de seis vias fornecida por Upchurch (Oak Harbor, W.A, EUA), modelo V452. As linhas foram feitas de tubos capilares de PTFE com 0,8 mm de diâmetro interno.

Um banho de água com temperatura controlada ( $\pm 0,1$  °C), Nova Técnica (São Paulo, Brasil) modelo NT 247, foi utilizado para o aquecimento das emulsões, a fim de induzir sua quebra.



**Figura 13.** Esquema da configuração utilizada na medição de Zn nos extratos. C = solução carreadora (água,  $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ ), B = bobina de amostragem ( $500 \mu\text{L}$ ), Am = amostra (seringa de  $2 \text{ mL}$ ), V = válvula de injeção de seis canais, B = bomba peristáltica, FAAS = espectrômetro de absorção atômica com chama ( $213.9 \text{ nm}$ ) e L = lixo.

### 5.3.2 Reagentes e soluções

As soluções aquosas empregadas no desenvolvimento desse trabalho foram preparadas com água purificada obtida em um sistema Direct-Q 3 fornecido pela Millipore (Milford, MA, EUA).

As soluções dos padrões utilizados nos experimentos foram preparadas através da diluição da solução estoque de zinco de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  SPEX (Metuchen, NJ, EUA) em água purificada.

As soluções de zinco usadas para fortificar as amostras nos testes de recuperação foram preparadas diluindo-se um padrão organometálico de  $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$  Conostan (Houston, TX, EUA) em hexano de grau HPLC, fornecido pela Tedia (Rio de Janeiro, Brasil).

As soluções estoque de Triton X-100 (Tedia) e Triton X-114 (Acros Organics, St. Louis, MO, EUA), 25% m/v foram preparadas pela dissolução de 25 g de cada surfactante em cerca de 80 mL de água. Logo após, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi aferido com água purificada.

Uma solução 50% v/v de  $\text{HNO}_3$  foi preparada pela diluição de 50 mL de ácido nítrico concentrado de alta pureza fornecido pela Tedia em um balão volumétrico de 100 mL, o volume foi aferido com água purificada.

As diluições das soluções mistas de Triton X-100 ou Triton X-114 e  $\text{HNO}_3$  utilizadas nos experimentos de otimização (de acordo com o planejamento Doehlert) e na análise das amostras foram preparadas por diluição adequada da solução estoque com água purificada.

A amostra de óleo diesel (tipo B) utilizada na otimização dos experimentos foi comprada em um posto de combustível da cidade de Niterói. As outras cinco amostras analisadas no presente trabalho também foram compradas em postos de combustível de diferentes distribuidoras na cidade de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. Todas as amostras foram armazenadas sob refrigeração e em frascos âmbar.

### **5.3.3. Procedimento para extração induzida por quebra de emulsão**

O procedimento de preparo das amostras de óleo diesel para a determinação de zinco foi realizado como descrito no item 4.3.4. As concentrações de surfactante (1-9% m/v) e HNO<sub>3</sub> (1-19% v/v) utilizadas para emulsificação das amostras foram preparadas de acordo com o indicado pelo planejamento Doehlert. Após a formação das emulsões, os tubos foram transferidos para um banho de água (temperatura controlada) e mantidos nas temperaturas (65 a 90 °C) estabelecidas de acordo com o planejamento, onde foram aquecidos até a quebra das emulsões.

O tempo necessário para a quebra das emulsões foi registrado e usado para calcular as respostas do sistema. Após a quebra da emulsão o volume total da fase aquosa foi igual a 2 mL e cerca de 1,5 mL foi coletada por meio de uma micropipeta. A solução coletada foi então injetada (três vezes o volume de 250 µL) no sistema e o sinal transiente devido à absorção do zinco foi registrado. A altura máxima do sinal foi utilizada como uma variável analítica e seu valor foi usado para calcular as respostas utilizada na aplicação do projeto Doehlert.

#### **5.3.4. Estratégia da otimização multivariada**

A otimização multivariada da extração induzida por quebra de emulsão foi realizada considerando três variáveis: a primeira foi a concentração de ácido nítrico, seguida da concentração de surfactante, ambos na solução usada para a emulsificação da amostra e a terceira variável foi a temperatura utilizada para induzir a quebra da emulsão. Em todos os experimentos, as emulsões foram preparadas e quebradas como relatado na seção 4.3.4.

Foram construídos dois modelos para a avaliação do sistema, um para o Triton X-100 e o outro para o Triton X-114. A relação entre a altura do pico (em absorbância) e o tempo necessário para a quebra de emulsão foi utilizado como resposta. Os dados obtidos nos experimentos foram processados com o

programa Statistica v.7 (StatSoft, Tulsa, OK, EUA). Os dados foram obtidos sempre em um nível de confiança de 95%.

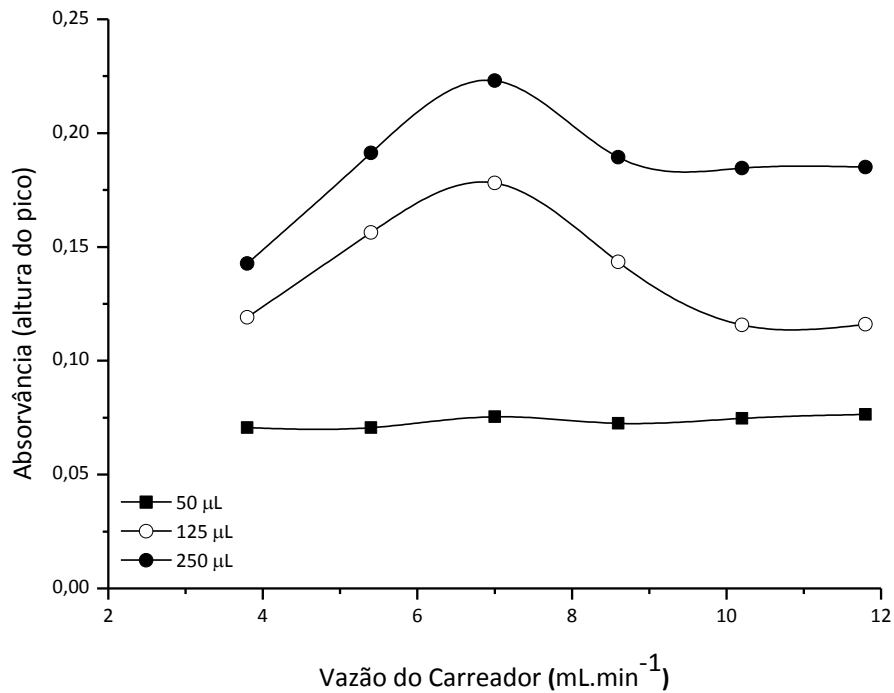
Somente três fatores foram considerados para a otimização, a metodologia de superfície de resposta baseada no planejamento Doehlert foi aplicado diretamente na otimização do nível das variáveis. A variância experimental foi estimada pelo cálculo de cada repetição do ponto central no modelo como um valor individual.

## **5.4. Resultados e discussão**

### **5.4.1. Avaliação do sistema usado para determinação de Zn por FAAS**

O primeiro passo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do uso do sistema montado para as medições de Zn por FAAS. As influências das variáveis físicas foram investigadas a fim de obter um sistema com o máximo de sensibilidade para a determinação de Zn no extrato obtido a partir do procedimento proposto. Assim, os efeitos da vazão do carreador e o volume de amostragem foram avaliados. A influência da vazão do carreador (água) foi avaliada em um intervalo de 3,8 a 11,8 mL min<sup>-1</sup>, enquanto a influência do volume da amostra foi testada entre 50 e 250 µL. Como pode ser visto na Figura 14, os maiores sinais de absorvância foram obtidos quando a vazão do carreador foi igual a 7,0 mL min<sup>-1</sup> e a bobina de amostragem de 250 µL. Bobinas com volumes superiores a 250 µL não foram testadas devido as restrições relacionadas com o volume máximo de amostra coletada no procedimento proposto, que foi de aproximadamente 1,5 a 1,7 mL. O uso de bobinas com volumes maiores de amostra não permitiria a injeção de amostras

em triplicada, uma vez que cerca de 500  $\mu\text{L}$  de amostra foi injetada no sistema para cada medição, quando uma bobina de 250  $\mu\text{L}$  foi empregada.



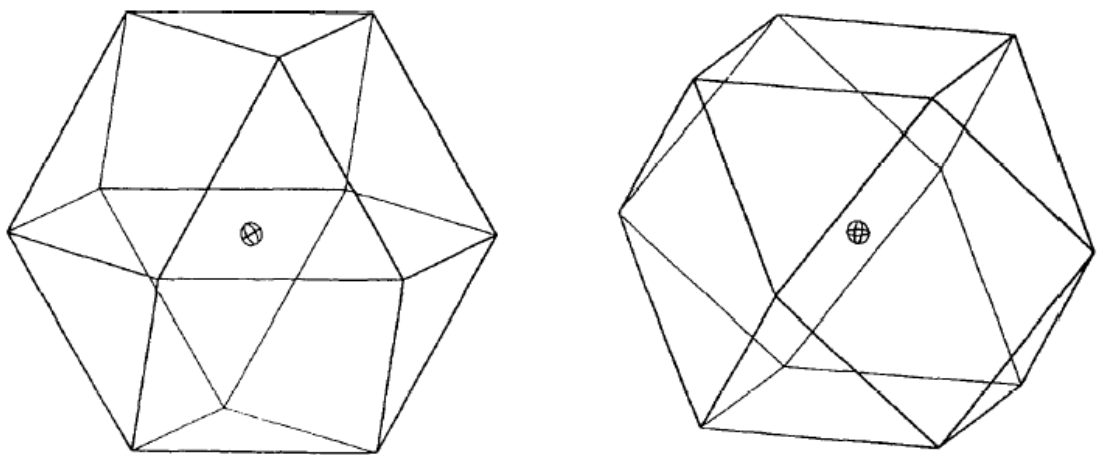
**Figura 14.** Efeito da vazão do carreador e do volume da bobina de amostragem no sinal de absorvância obtido pela injeção de uma solução de 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  Zn(II) no sistema. Bobinas de amostragem de (■) 50  $\mu\text{L}$ ; (○) 125  $\mu\text{L}$  e (●) 250  $\mu\text{L}$  foram testadas.

#### 5.4.2. Otimização multivariada da extração induzida por quebra de emulsão

A segunda etapa deste estudo foi a otimização das condições de extração usando o planejamento Doehlert. Foram realizados dois planejamentos, o primeiro usando Triton X-100 como agente emulsificante e outro usando o Triton X-114. Em ambos os casos, a resposta utilizada foi a

relação entre a absorvância e o tempo necessário para quebrar a emulsão, uma vez que o principal objetivo do processo de otimização foi conseguir uma máxima sensibilidade com um tempo mínimo de preparo da amostra (tempo necessário para quebra das emulsões). Todos os experimentos realizados para a otimização foram realizados com a amostra S1.

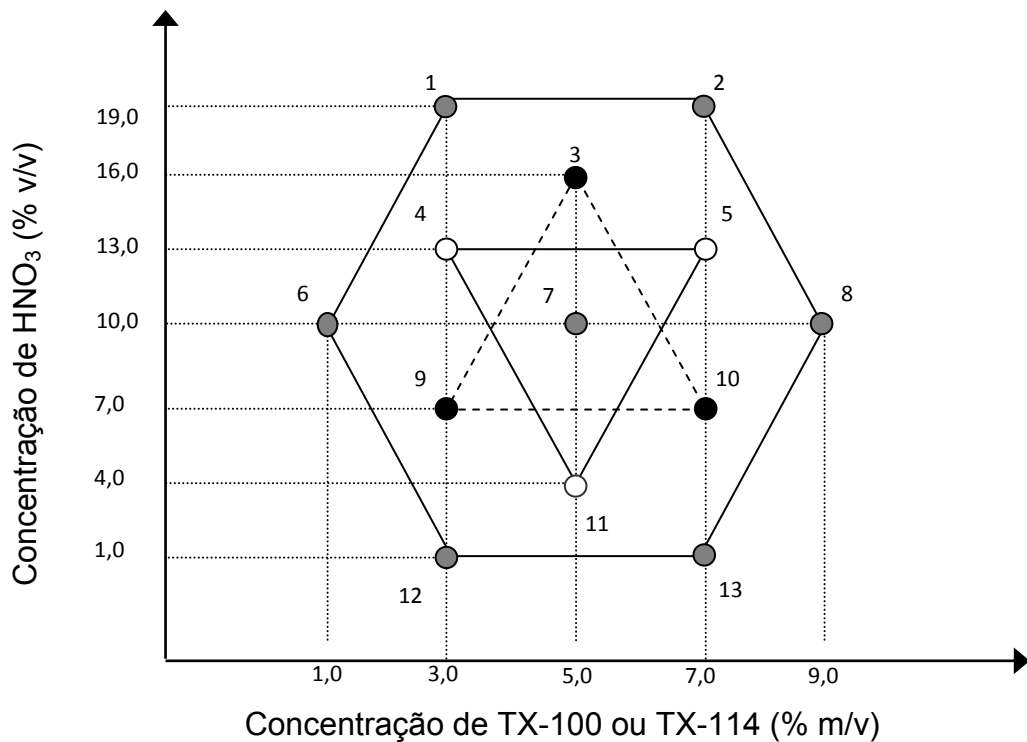
O planejamento Doehlert pode ser empregado em procedimentos de otimização porque oferece uma distribuição uniforme e esférica de pontos na região experimental. A distribuição das variáveis sobre a região experimental do planejamento Doehlert com três fatores (variáveis) gera uma figura espacial chamada cubo octaédrico (Figura 15). As coordenadas dos valores codificados podem ser obtidas projetando-se esta figura geométrica num espaço bidimensional (Figura 16) e os valores atribuídos e codificados das variáveis (em estudo) são apresentados nas Tabelas 8 e 9. Planejamentos com mais de três variáveis não têm representação geométrica no espaço tridimensional.



**Figura 15.** Representação espacial de um modelo Doehlert de três variáveis. Esquerda: o cubo octaédrico apoiado em uma base triangular. Direita: o cubo octaédrico apoiado em uma base quadrada.

Neste trabalho foi utilizado a representação geométrica do cubo octaédrico apoiado na base triangular. Como mencionado anteriormente, as variáveis experimentais selecionadas para a otimização do procedimento foram

a concentração do surfactante ({TX100} ou {TX114}, dependendo do planejamento), a concentração de HNO<sub>3</sub> ({HNO<sub>3</sub>}) e a temperatura ({T}) utilizada para a quebra da emulsão. Os níveis das variáveis otimizadas foram estabelecidos de acordo com a geometria da figura e também da faixa de aplicação possível de cada variável. Isto resultou em um planejamento com sete níveis para {HNO<sub>3</sub>}, cinco níveis para {TX-100} ou {TX114} e três níveis para {T}.



**Figura 16.** Representação gráfica plana dos experimentos realizados com os valores empregados para as variáveis A temperatura é representada pelos círculos preto (60 °C), cinza (75 °C) e branco (90 °C).

Um total de 15 experimentos foram executados para cada planejamento, pois para o ponto central foram realizados três experimentos, a fim de poder estimatimar a variância experimental. As Tabelas 8 e 9 mostram os experimentos dos planejamentos enumerados com as respectivas respostas para cada surfactante testado, as tabelas também apresentam os valores codificados. Os experimentos foram executados em ordem aleatória para evitar

qualquer tendência nas medições e os resultados obtidos nos experimentos do planejamento Doehlert foram modelados pelo programa Statistica v.7, através do módulo “*Experimental Design – Central Composite*”.

**Tabela 8.** Resultados obtidos nos experimentos usando Triton X-100 como surfactante.

<b>Exp</b>	<b>[TX-100] (% m/v)</b>	<b>[HNO<sub>3</sub>] (% v/v)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Abs</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>R (min<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	3,0 (-0,5)	19 (0,866)	75 (0)	0,1609	12	0,0134
<b>2</b>	7,0 (0,5)	19 (0,866)	75 (0)	0,1756	11	0,0160
<b>3</b>	5,0 (0)	16 (0,577)	60 (-0,817)	0,1669	75	0,0022
<b>4</b>	3,0 (-0,5)	13 (0,289)	90 (0,817)	0,1533	17	0,0090
<b>5</b>	7,0 (0,5)	13 (0,289)	90 (0,817)	0,1572	19	0,0083
<b>6</b>	1,0 (-1)	10 (0)	75 (0)	0,1613	27	0,0060
<b>7a</b>	5,0 (0)	10 (0)	75 (0)	0,2107	16	0,0132
<b>7b</b>	5,0 (0)	10 (0)	75 (0)	0,1934	19	0,0102
<b>7c</b>	5,0 (0)	10 (0)	75 (0)	0,1976	21	0,0094
<b>8</b>	9,0 (1)	10 (0)	75 (0)	0,1662	26	0,0064
<b>9</b>	3,0 (-0,5)	7 (-0,289)	60 (-0,817)	0,1766	102	0,0017
<b>10</b>	7,0 (0,5)	7 (-0,289)	60 (-0,817)	0,1730	111	0,0016
<b>11</b>	5,0 (0)	4 (-0,577)	90 (0,817)	0,1282	69	0,0019
<b>12</b>	3,0 (0,289)	1 (-0,866)	75 (0)	0,1636	60	0,0027
<b>13</b>	7,0 (0,5)	1 (-0,866)	75 (0)	0,1486	75	0,0020
<b>Média</b>				0,1689	42	0,0073
<b>Desvio padrão</b>				0,0205	35	0,0048

**Tabela 9.** Resultados obtidos nos experimentos usando Triton X-114 como surfactante.

<b>Exp</b>	<b>[TX-114] (% m/v)</b>	<b>[HNO<sub>3</sub>] (% v/v)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Abs</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>R (min<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	3,0 (-0,5)	19 (0,866)	75 (0)	0,1662	8	0,0208
<b>2</b>	7,0 (0,5)	19 (0,866)	75 (0)	0,1745	8	0,0218
<b>3</b>	5,0 (0)	16 (0,577)	60 (-0,817)	0,1334	72	0,0019
<b>4</b>	3,0 (-0,5)	13 (0,289)	90 (0,817)	0,1450	9	0,0161
<b>5</b>	7,0 (0,5)	13 (0,289)	90 (0,817)	0,1433	10	0,0143
<b>6</b>	1,0 (-1)	10 (0)	75 (0)	0,1596	18	0,0089
<b>7a</b>	5,0 (0)	10 (0)	75 (0)	0,2020	8	0,0253
<b>7b</b>	5,0 (0)	10 (0)	75 (0)	0,1958	6	0,0326
<b>7c</b>	5,0 (0)	10 (0)	75 (0)	0,2119	10	0,0212
<b>8</b>	9,0 (1)	10 (0)	75 (0)	0,1761	11	0,0160
<b>9</b>	3,0 (-0,5)	7 (-0,289)	60 (-0,817)	0,1393	88	0,0016
<b>10</b>	7,0 (0,5)	7 (-0,289)	60 (-0,817)	0,1737	80	0,0022
<b>11</b>	5,0 (0)	4 (-0,577)	90 (0,817)	0,1508	42	0,0036
<b>12</b>	3,0 (0,289)	1 (-0,866)	75 (0)	0,1474	36	0,0041
<b>13</b>	7,0 (0,5)	1 (-0,866)	75 (0)	0,1637	34	0,0048
<b>Média</b>				0,1655	29	0,0130
<b>Desvio padrão</b>				0,0237	29	0,0099

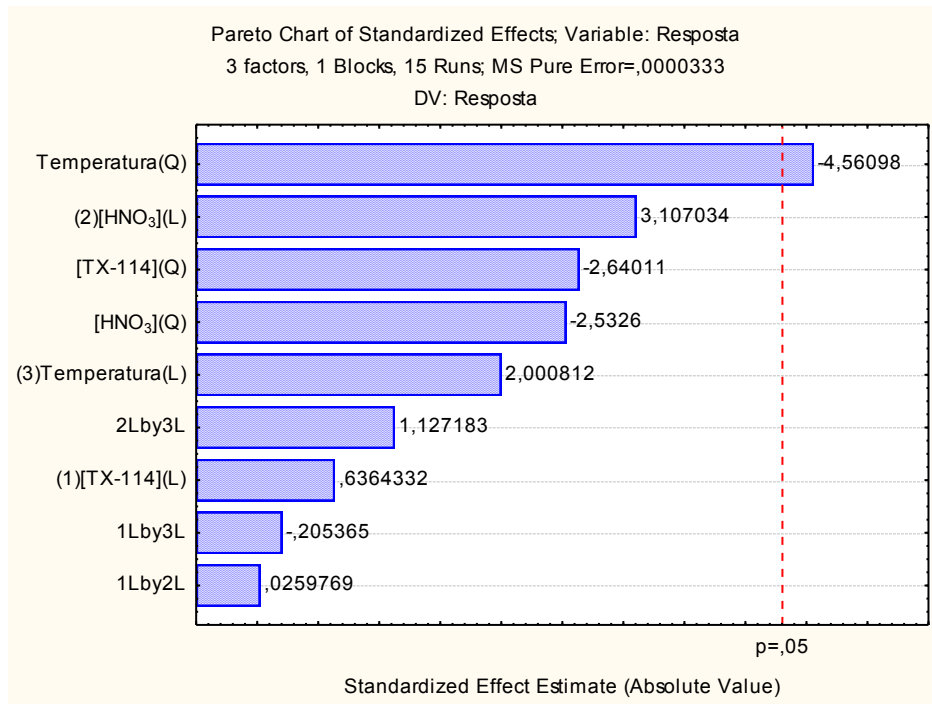
Os dados obtidos nos experimentos do planejamento Doehlert geraram uma superfície de resposta para cada surfactante. As respostas experimentais obtidas em cada experimento foram utilizadas no cálculo dos modelos, os quais apresentaram as seguintes equações:

$$R = - 0,141 + 3,62 \times 10^{-3} \{TX-100\} - 1,46 \times 10^{-3} \{HNO_3\} + 3,77 \times 10^{-3} \{T\} - 2,96 \times 10^{-4} \{TX100\}^2 - 1,51 \times 10^{-5} \{HNO_3\}^2 - 2,56 \times 10^{-5} \{T\}^2 + 4,58 \times 10^{-5} \{TX100\} \{HNO_3\} - 1,42 \times 10^{-5} \{TX100\} \{T\} + 2,87 \times 10^{-5} \{HNO_3\} \{T\}.$$

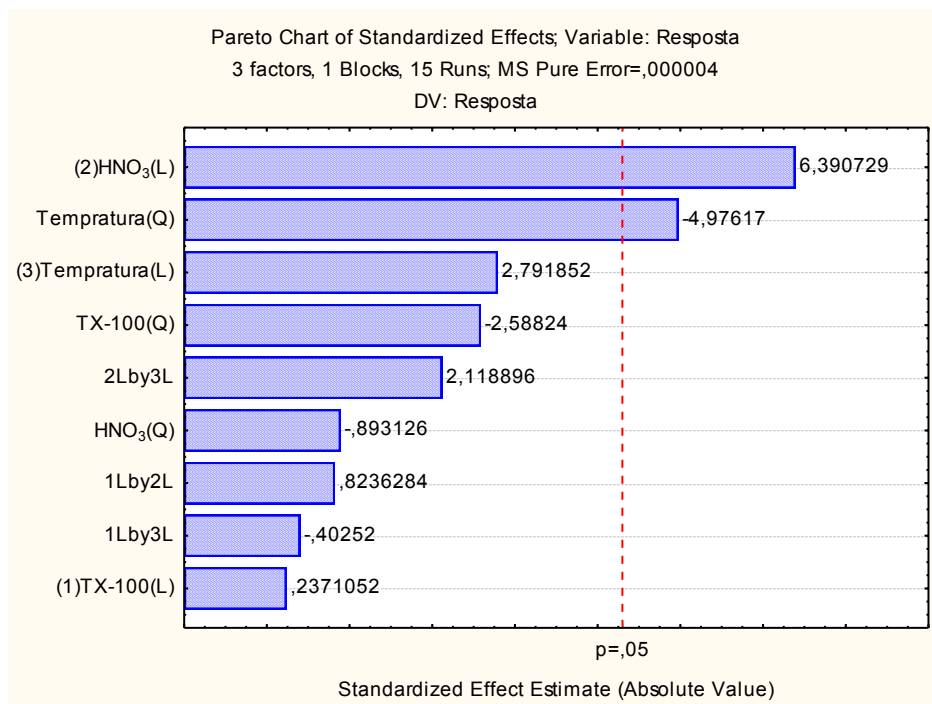
$$R = - 0,397 + 1,07 \times 10^{-2} \{TX114\} - 6,52 \times 10^{-6} \{HNO_3\} + 1,01 \times 10^{-2} \{T\} - 8,70 \times 10^{-4} \{TX114\}^2 - 1,24 \times 10^{-4} \{HNO_3\}^2 - 6,76 \times 10^{-5} \{T\}^2 + 4,29 \times 10^{-6} \{TX114\} \{HNO_3\} - 2,06 \times 10^{-5} \{TX114\} \{T\} - 4,42 \times 10^{-5} \{HNO_3\} \{T\}.$$

A natureza das superfícies foram verificadas através da aplicação do critério de Lagrange (García-Campaña *et. al*, 1997), que indicaram que as superfícies obtidas para cada surfactante apresentaram um ponto de máximo. Em termos do processo de otimização, as coordenadas do ponto de máximo da superfície representam as melhores condições para o procedimento, que é a situação onde a melhor combinação entre sensibilidade e menor tempo necessário para quebrar as emulsões pode ser atingida.

Antes da determinação dos pontos críticos da superfície, os modelos obtidos foram testados com o intuito de avaliar a significância estatística e a capacidade predição. A avaliação foi realizada através da aplicação da análise de variância (ANOVA). A aplicação da ANOVA para a avaliação dos modelos indicaram que apenas a temperatura afetou significativamente a resposta em um modelo construído com os dados obtidos com Triton X-114 (Figura 17), enquanto que a concentração de ácido nítrico e a temperatura foram as variáveis significativas para o modelo construído com os dados obtidos com Triton X-100 (Figura 18).



**Figura 17.** Representação gráfica (Gráfico de Pareto) da influência das variáveis no modelo usando Triton X-114 como agente emulsificante.

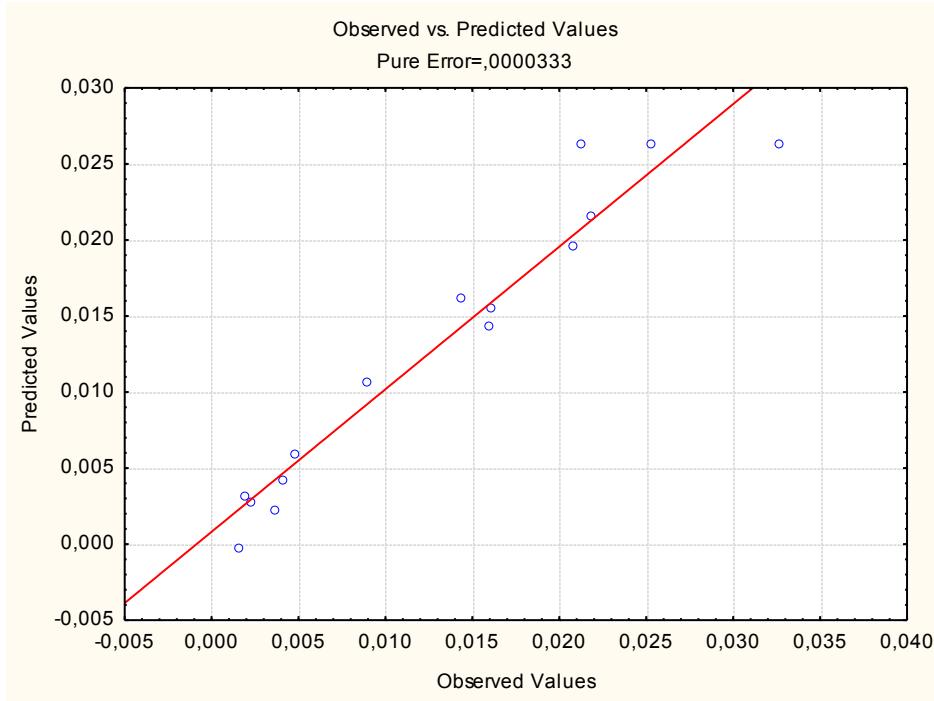


**Figura 18.** Representação gráfica (Gráfico de Pareto) da influência das variáveis no modelo usando TX-100 como agente emulsificante.

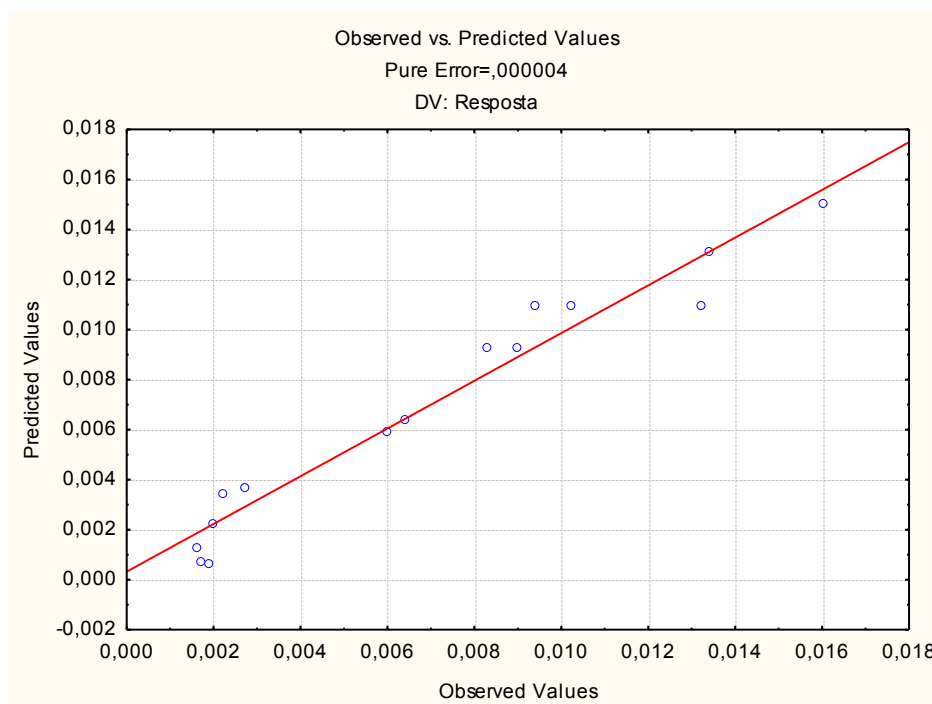
Em ambos os casos, foi possível verificar que os modelos não sofreram falta de ajuste (*teste F* realizado ao nível de confiança de 95%), proporcionando uma boa descrição teórica dos dados experimentais. Esta afirmação pode ser reforçada pelos valores dos coeficiente de determinação ( $r^2$ ) obtidos pela comparação dos dados experimentais e os dados preditos pelo modelo. Ajustes lineares com  $r^2$  de 0,955 e 0,937 foram verificados para os experimentos executados com Triton X-100 e Triton X-114, respectivamente (Figuras 19 e 20).

Analisando em detalhe os resultados, ficou claro que as respostas obtidas para o panejamento construído com Triton X-114 foram superiores às respostas obtidas quando Triton X-100 foi empregado como emulsificante, mesmo com os sinais analíticos nos dois conjuntos de experimentos serem estatisticamente iguais ao nível de confiança de 95% (o valor médio foi de  $0,1689 \pm 0,0205$  para TX-100 e  $0,1655 \pm 0,0237$  para TX-114), evidenciando assim que a sensibilidade não é significativamente afetada quando se usa o Triton X-100 ou Triton X-114. Esse comportamento era esperado, uma vez que o surfactante não deve participar do processo de extração, sendo responsável apenas pela dispersão da fase aquosa na fase óleo, permitindo um maior contato entre o ácido nítrico e o óleo diesel e, conseqüentemente, aumentando a extração dos metais (zinco especificamente neste trabalho). Por outro lado, o uso do Triton X-114 permitiu a quebra de emulsão em um tempo menor em relação ao uso do Triton X-100, indicando que as emulsões formadas com Triton X-114 foram menos estáveis que as preparadas com Triton X-100. A combinação dessas duas observações podem explicar as maiores respostas verificadas quando Triton X-114 foi utilizado no preparo das emulsões, o que provavelmente ocorreu devido ao efeito do tempo necessário para quebrar as emulsões, que é fortemente afetada pela temperatura (fator apontado o mais importante na avaliação dos modelos). Além disso, o efeito da concentração do ácido nítrico sobre as respostas para o modelo construído com o Triton X-100 pode ser explicado como observado no capítulo anterior, ou seja, o aumento da concentração do ácido reduz o tempo necessário para a quebra da emulsão, devido ao aumento da força iônica do meio. No contexto geral desse trabalho,

o Triton X-114 foi escolhido como surfactante para o método, pois as emulsões preparadas com este surfactante foram quebrados em um menor tempo quando comparado com o emulsões preparadas com Triton X-100. Assim, somente as melhores condições para o uso de Triton X-114 foram determinadas.



**Figura 19.** Correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo teórico para o TX-100.



**Figura 20.** Correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo teórico para o TX-114.

### 5.4.3. Determinação do ponto crítico (condições ótimas)

Para uma função polinomial quadrática, antes da aplicação do critério de Lagrange, uma primeira avaliação pode ser realizada, considerando somente o sinal dos coeficientes dos termos quadráticos puros (para uma única variável). Se todos estes coeficientes forem negativos, a função pode apresentar um máximo; se todos os sinais forem positivos a função pode apresentar um mínimo e quando alguns são positivos e outros negativos, o ponto crítico poderá ser um ponto de sela com um máximo relativo para as variáveis que apresentam um termo negativo e com mínimo relativo para aquelas que apresentam um coeficiente positivo. Com base nessa afirmação, a equação obtida para o modelo construído com o Triton X-114 indica que a função apresenta um ponto crítico de máximo.

$$R = -0,397 + 1,07 \times 10^{-2} \{TX114\} - 6,52 \times 10^{-6} \{HNO_3\} + 1,01 \times 10^{-2} \{T\} - 8,70 \times 10^{-4} \{TX114\}^2 - 1,24 \times 10^{-4} \{HNO_3\}^2 - 6,76 \times 10^{-5} \{T\}^2 + 4,29 \times 10^{-6} \{TX114\} \{HNO_3\} - 2,06 \times 10^{-5} \{TX114\} \{T\} - 4,42 \times 10^{-5} \{HNO_3\} \{T\}.$$

Outra maneira de avaliar os pontos críticos da função é a resolução das equações abaixo. Quando são obtidos valores para  $\Delta_1 < 0$ ,  $\Delta_2 > 0$  e  $\Delta_3 < 0$  indicam que, segundo o critério de Lagrange, a superfície de resposta apresenta um ponto de máximo.

$$\Delta_1 = \partial^2 R / \partial \{HNO_3\}^2 = -2,48 \times 10^{-4} < 0$$

$$\Delta_2 = \begin{bmatrix} \partial^2 R / \partial \{HNO_3\}^2 & \partial^2 R / \partial \{HNO_3\} \partial \{TX-114\} \\ \partial^2 R / \partial \{TX-114\} \partial \{HNO_3\} & \partial^2 R / \partial \{TX-114\}^2 \end{bmatrix} = 4,31 \times 10^{-7} > 0$$

$$\Delta_3 = \begin{bmatrix} \partial^2 R / \partial \{HNO_3\}^2 & \partial^2 R / \partial \{HNO_3\} \partial \{TX-114\} & \partial^2 R / \partial \{HNO_3\} \partial \{T\} \\ \partial^2 R / \partial \{TX-114\} \partial \{HNO_3\} & \partial^2 R / \partial \{TX-114\}^2 & \partial^2 R / \partial \{TX-114\} \partial \{T\} \\ \partial^2 R / \partial \{T\} \partial \{HNO_3\} & \partial^2 R / \partial \{T\} \partial \{TX-114\} & \partial^2 R / \partial \{T\}^2 \end{bmatrix} = -5,8 \times 10^{-4} < 0$$

As coordenadas do ponto crítico ( $\{TX-114\}$ ,  $\{HNO_3\}$  e  $\{T\}$ ) foram calculadas pela aplicação do critério de Lagrange através da resolução de equações lineares obtidas após a derivação da função de resposta em termos de cada uma das variáveis (Ferreira *et. al*, 2004), ou seja, os pontos de máximo foram calculados resolvendo o sistema composto pelas equações abaixo:

$$\partial R / \partial \{HNO_3\} = (-0,652 - 2,48\{HNO_3\} + 0,429\{TX-114\} - 0,442\{T\}) \times 10^{-4} = 0$$

$$\partial R / \partial \{TX-114\} = (107 - 17,4\{TX-114\} + 0,043\{HNO_3\} - 0,206\{T\}) \times 10^{-4} = 0$$

$$\partial R / \partial \{T\} = (101 - 0,135\{T\} - 0,206\{TX-114\} - 0,442\{HNO_3\}) \times 10^{-4} = 0$$

Com a resolução do sistema encontram-se os valores da concentração de HNO<sub>3</sub>, de Triton X-114 e da temperatura que levarão à eficiência máxima da extração do zinco. Estes valores são:

$$[\text{HNO}_3] = 13,96 \% \text{ v/v};$$

$$[\text{TX-114}] = 5,05 \% \text{ m/v};$$

$$\text{Temperatura} = 78,66 \text{ }^\circ\text{C}.$$

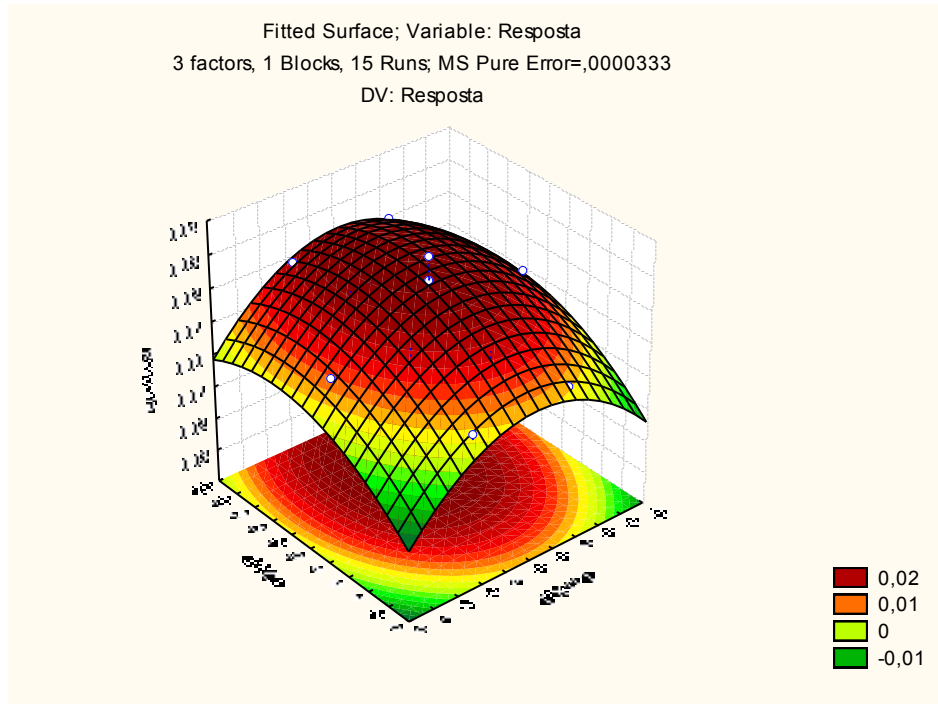
Devemos considerar que os valores calculados são semelhantes aos obtidos pelo programa Stastisca (14,14 % v/v, 5,23 % m/v; 78,64 °C). Com base nestes resultados e para facilitar o preparo das amostras decidiu que os valores utilizados para a extração de zinco total nas amostras de óleo diesel foram:

$$[\text{HNO}_3] = 15,0 \% \text{ v/v};$$

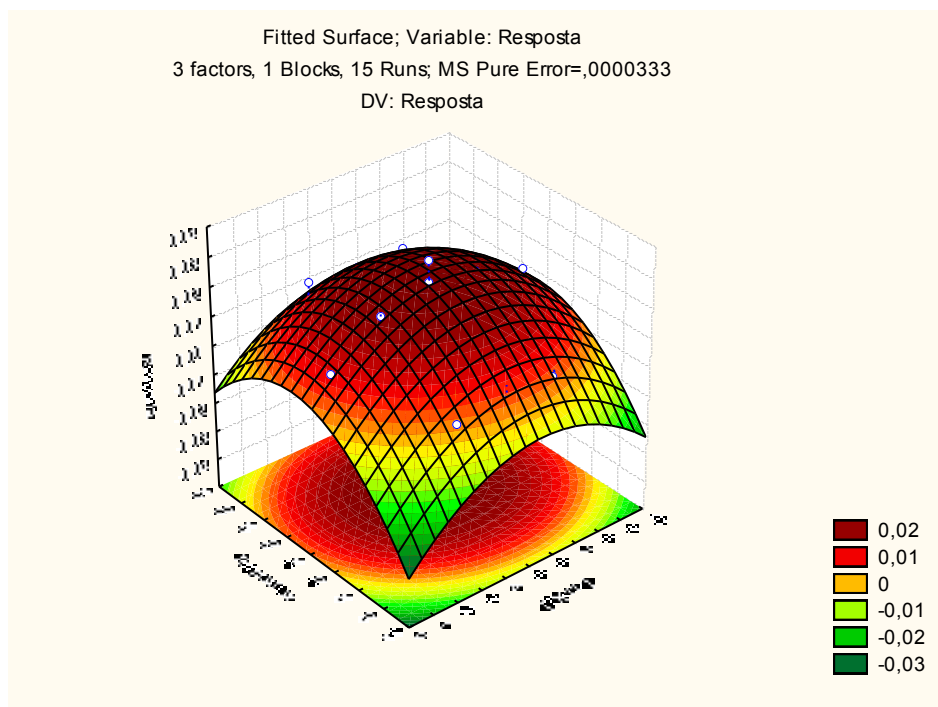
$$[\text{TX-114}] = 5,0 \% \text{ m/v};$$

$$\text{Temperatura} = 80 \text{ }^\circ\text{C}.$$

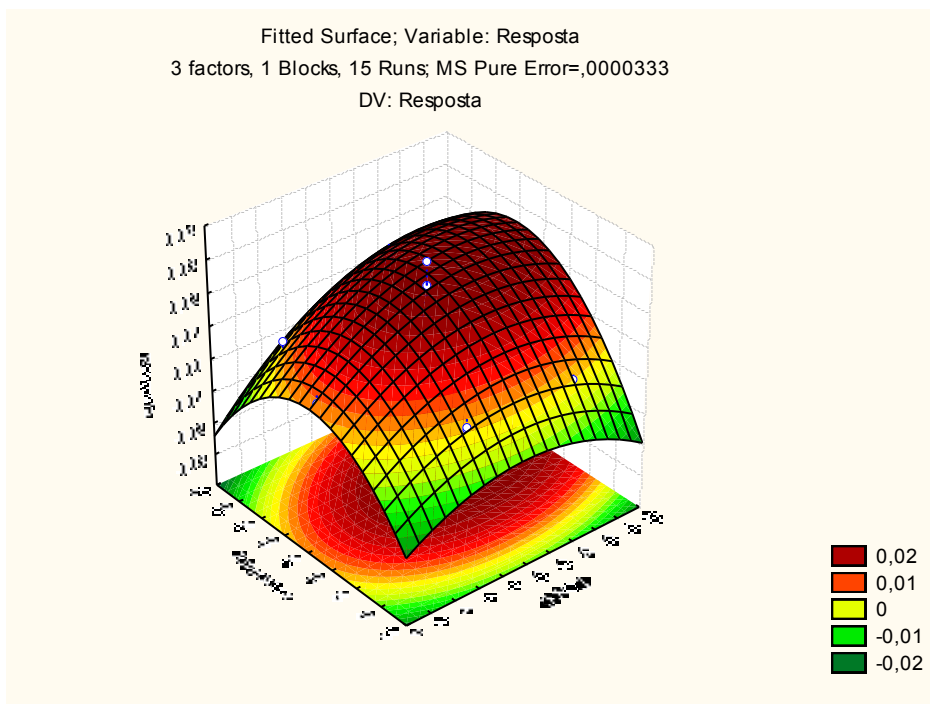
Como mencionado anteriormente, os valores das variáveis encontradas para o ponto crítico pode ser considerado como valor ideal para cada variável, uma vez que representam o ponto da função em que a resposta é máxima. As superfícies de resposta plotadas pelo programa Stastitica para o planejamento usando o TX-114 são apresentadas nas Figuras 21, 22 e 23.



**Figura 21.** Superfície de resposta: [TX-114], [HNO<sub>3</sub>], mantendo-se a variável temperatura em 75 °C.



**Figura 22** Superfície de resposta: [TX-114], Temperatura, mantendo-se a variável [HNO<sub>3</sub>] em 10 % v/v.



**Figura 23** Superfície de resposta: [HNO<sub>3</sub>], Temperatura, mantendo-se a variável [TX-114] em 5,0 % m/v.

#### 5.4.4. Figuras de mérito da metodologia

Com o objetivo de obter os limites de detecção e quantificação da metodologia para determinação de Zn em óleo diesel, curvas analíticas preparadas em água foram construídas usando o sistema em fluxo descrito na seção experimental.

Nas melhores condições operacionais, o sistema foi capaz de produzir um ajuste linear na faixa de concentração entre 100 a 750  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com uma equação de  $\text{Abs} = 3,66 \times 10^{-4} (\pm 1,91 \times 10^{-5}) [\text{Zn (II)} (\mu\text{g L}^{-1})] + 0,011 (\pm 0,016)$ . O limite de detecção, estimado em três vezes o desvio padrão de 10 medidas de uma solução de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Zn (II), foi igual a 6,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e o limite de quantificação, estimado em dez vezes o desvio padrão de 10 medições da mesma solução, foi igual a 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Miller e Miller, 1993). O desvio padrão

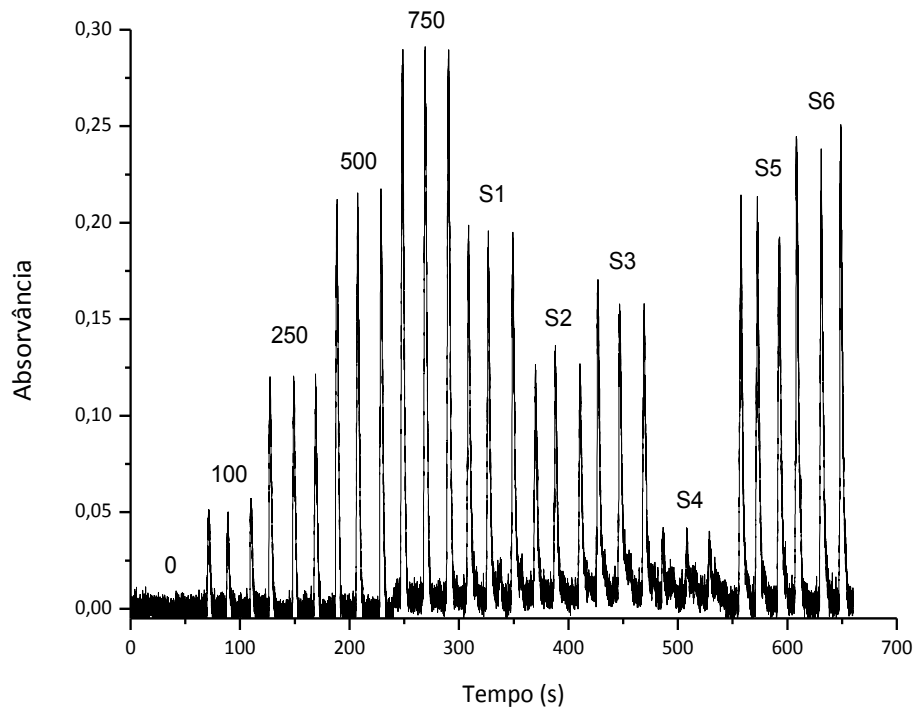
relativo observado na medição de dez vezes a solução de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de Zn (II) foi de 3,5%.

Como foi atingida a extração quantitativa do zinco presente no óleo diesel, um fator de pré concentração de 5 foi alcançado, uma vez que todo o Zn presente em 10 mL de óleo diesel foram transferidos para 2 mL de fase aquosa. Com isso, o limite de detecção para a metodologia foi de  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$  e o limite de quantificação de  $4,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ , ambos em relação à concentração de zinco no óleo diesel. Estes limites foram calculados pela divisão dos limites de detecção e quantificação obtidos para a determinação de Zn (II) em solução, pelo fator pré-concentração, que foi 5.

#### **5.4.5. Aplicação da metodologia**

Após a otimização multivariada dos parâmetros experimentais para o procedimento proposto, a metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação da concentração total de Zn, em seis amostras reais de óleo diesel, que foram comprados em postos de combustíveis, como descrito anteriormente. A estratégia de calibração foi feita por calibração externa, uma vez que as medições sempre foram realizadas na fase aquosa após a extração. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10 e os sinais registrados no processo de quantificação são apresentados Figura 24.

Uma vez que não existe material certificado de óleo diesel, um teste de recuperação foi realizado para avaliar a exatidão da metodologia proposta. Neste caso, o Zn foi adicionado às amostras na forma de um composto organometálico (padrão Conostan diluído em hexano) antes do procedimento de extração. As amostras foram fortificadas com 25 ou  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Zn pela adição de 50 ou 100  $\mu\text{L}$ , respectivamente, de  $5 \mu\text{g mL}^{-1}$  de uma solução de Zn (diluído em hexano) em 10 mL de amostra.



**Figura 24.** Sinais transientes obtidos na quantificação de Zn nas amostras. Os números acima dos sinais representam os valores da concentração de Zn (II) nas soluções padrão ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) utilizada para a construção da curva analítica e S1 a S6 representam as amostras de óleo analisadas.

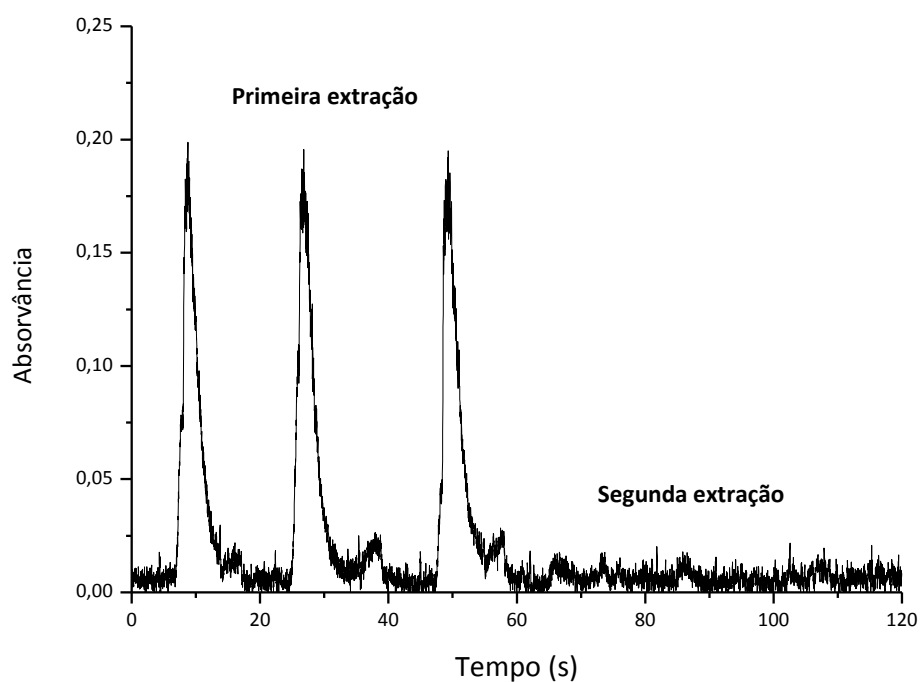
Os percentuais de recuperação foram calculados pela diferença entre as concentrações de zinco encontrados no óleo antes e depois da adição. Os resultados obtidos no teste de recuperação também são mostrados na Tabela 10. Como pode ser visto, os percentuais de recuperação foram adequados para fins quantitativos, e os valores foram entre 92 e 109%. Dessa maneira, os valores observados de recuperação foram satisfatórios indicando que a metodologia empregada foi adequada.

**Tabela 10.** Os resultados obtidos na determinação de Zn nas amostras de óleo diesel com a metodologia proposta e as recuperações. Os valores estão expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

<b>Amostras</b>	<b>Zn adicionado (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)<sup>a</sup></b>	<b>Zn encontrado (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>S1</b>	0	99,4 $\pm$ 5,7	
	25	123 $\pm$ 8	93 $\pm$ 6
<b>S2</b>	0	54,1 $\pm$ 4,9	
	50	102 $\pm$ 8	95 $\pm$ 8
<b>S3</b>	0	83,3 $\pm$ 2,0	
	25	106 $\pm$ 6	92 $\pm$ 6
<b>S4</b>	0	13,7 $\pm$ 0,4	
	50	68,2 $\pm$ 1,6	109 $\pm$ 2
<b>S5</b>	0	98,4 $\pm$ 1,5	
	25	123 $\pm$ 9	99 $\pm$ 8
<b>S6</b>	0	116 $\pm$ 3	
	25	139 $\pm$ 1	93 $\pm$ 1

<sup>a</sup>As amostras (10 mL) foram fortificadas com 50 ou 100  $\mu\text{L}$  de padrão organometálico de 5,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de Zn diluído em hexano.

Para provar a eficiência do procedimento, a amostra S1 foi submetida ao procedimento de extração e a fase aquosa foi retirada da fase óleo. Em seguida, o diesel foi novamente emulsificado com uma nova fase aquosa. A emulsão foi quebrada na mesma temperatura da primeira. Novamente, a fase aquosa foi separada do óleo, em seguida, as duas fases aquosas foram injetadas no sistema e os sinais foram registrados (Figura 25). Como pode ser visto, a fase aquosa obtida após a primeira aplicação do procedimento produziu sinais analíticos com uma magnitude de aproximadamente 0,20. Por outro lado, a fase aquosa obtida na segunda extração não apresentou sinal analítico diferente do ruído de base, indicando que a concentração de zinco na solução estava abaixo do limite de detecção.



**Figura 25.** Sinais transientes obtidos na verificação da eficiência da extração do Zn no óleo diesel.

## 5.5. Conclusões

O procedimento de extração proposto neste trabalho mostrou-se muito adequado para a extração de Zn total em óleo diesel tornando possível a sua quantificação nas amostras por FAAS usando calibração externa com padrões aquosos. A aplicação do procedimento proposto permitiu uma pré-concentração conveniente do analito na solução aquosa, evitando a necessidade de digestão das amostras antes da medição Zn.

A otimização multivariada baseada no planejamento Doehlert mostrou ser eficiente no estabelecimento das condições ótimas para o procedimento.

Nas condições otimizadas, as emulsões foram preparadas pela mistura vigorosa de 10 mL de óleo diesel com 2 mL de uma solução contendo 5% m/v de Triton X-114 e 15% v/v HNO<sub>3</sub>. As emulsões foram quebradas em aproximadamente 12 minutos, quando aquecida a 80 °C, o que pode ser considerado um tempo curto para a preparo das amostras de óleo diesel. Os resultados obtidos na otimização multivariada indicou também que o uso de Triton X-114 oferece um sistema com as melhores condições, basicamente porque emulsões formadas com este surfactante são quebradas em um tempo menor quando comparadas com as emulsões formadas com Triton X-100.

O método otimizado foi aplicado com sucesso na determinação de Zn, em seis amostras reais de óleo diesel adquiridos em postos de gasolina da cidade de Niterói, Brasil. O método proposto pode ser considerado uma excelente alternativa aos métodos de preparo de amostra, como a digestão total das amostras ou mesmo a injeção direta de óleo na forma de emulsão ou microemulsão porque combina excelentes limites de detecção e quantificação (1,2 e 4,0 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente) com um rápido preparo das amostras.

## **6. DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA ABORDAGEM BASEADA NA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO DIESEL POR ICP-MS**

### **6.1. Introdução**

A técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é amplamente utilizada para a determinação de elementos traços em diferentes tipos de amostras (Beauchemin, 2010; Becker e Dietze, 1998). A técnica de ICP-MS apresenta como principais características a possibilidade de análise multielementar (e isotópica) seqüencial rápida, aliada à alta sensibilidade. Cerca de 90% dos elementos da tabela periódica podem ser determinados pela técnica, com limites de detecção na ordem de 0,001 a 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Outra característica importante da técnica é sua faixa linear dinâmica que, dependendo do elemento, varia entre 4 e 6 ordens de grandeza (Duyck, *et. al*, 2002). Assim, com apenas uma curva analítica pode-se cobrir uma faixa de concentração necessária para a análise de amostras com variadas concentrações de analitos.

Por outro lado, o uso de técnicas à base de plasma para análise direta de amostras que contêm alto teor de carbono (como o óleo diesel) ainda permanece como um desafio. As amostras orgânicas possuem uma série de

particularidades que exigem procedimentos específicos na sua preparação e ajuste dos parâmetros dos instrumentos. Os solventes orgânicos desestabilizam o plasma por consumir alta energia na dissociação das moléculas, podendo até extinguir o mesmo em alguns casos. Outro problema é que o carbono não queimado pode causar depósitos sólidos sobre componentes do aparelho, como os cones, podendo alterar o diâmetro ou até obstruir os orifícios dos mesmos, e o conjunto da lente iônica, alterando a calibração do potencial aplicado. Com isso, a presença de compostos orgânicos, seja no solvente ou na matriz da amostra, pode resultar em uma diminuição progressiva na sensibilidade da análise (Heumann, 2004; Pozebon, *et. al*, 1998; Duyck, *et. al*, 2002).

A fim de minimizar ou mesmo evitar esses inconvenientes, pode-se fazer a introdução de um gás auxiliar, como O<sub>2</sub>, que promove a oxidação do carbono a CO e CO<sub>2</sub>, evitando a formação de depósitos de carbono sobre componentes do equipamento e isso pode ser usado como alternativa para os problemas relacionados a introdução de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica no plasma. Um problema relacionado a esta adição de O<sub>2</sub> é que ela deve ser bastante cuidadosa, pois um excesso de O<sub>2</sub> pode causar a deterioração de partes do equipamento (cones) por oxidação.

Alternativamente para evitar possíveis problemas com a análise de óleos por ICP-MS alguns procedimentos de preparo das amostras são realizados, tais como, a mineralização antes da injeção no instrumento (Wondimu *et. al*, 2000; Bettinelli *et. al*, 1995; Sant'Ana *et. al*, 2007), a introdução das amostras na forma de emulsão (Al-Swaiden, 1996; Dressler *et. al*, 1999; Caumette *et. al*, 2009). Além disso, a extração dos elementos de interesse para uma fase aquosa antes da injeção é considerada como uma boa alternativa (Souza *et. al*, 2007; Maryutina e Soin, 2009).

Os problemas relacionados com a elevada carga de carbono em técnicas à base de plasma são observadas principalmente na análise de derivados de petróleo. Nestes casos, os procedimentos de mineralização são complicados de serem realizados porque esses materiais são muito refratários à oxidação. Assim, os procedimentos de digestão são, em geral, demorados e

demandam grandes quantidades de reagentes e energia. Além disso, as perdas dos analitos durante a digestão e contaminação das amostras são possíveis (Flores *et. al*, 2004; Richter *et. al*, 2001).

Metodologias alternativas de introdução de amostra sem a necessidade de decomposição ácida podem ser consideradas uma boa opção para a análise de amostras de derivados de petróleo por técnicas à base de plasma. Elas exigem menor tempo que os procedimentos de digestão além de exigir, em muitos casos, um tratamento mínimo das amostras. Uma abordagem muito útil para a análise de amostras orgânicas é a técnica de vaporização eletrotérmica (ETV). Com este sistema de introdução da amostra, os componentes da matriz antes da introdução do analito na plasma são volatilizados, empregando um programa de temperatura adequada e muito semelhantes aos utilizados na GF AAS. Além disso, a ETV melhora a eficiência de introdução da amostra quando comparada com a nebulização direta, possibilitando a utilização de pequenos volumes de amostra (Korn *et. al*, 2007). A principal limitação da técnica é a redução da sensibilidade das medidas obtidas por ETV ICP-MS pela necessidade de integração do sinal analítico transiente, limitando o número de analitos, principalmente em casos de baixas concentrações.

## **6.2. Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi aplicar o procedimento de extração já proposto nos capítulos anteriores para a determinação de Al, Cu, Mn, Ni, Sn e V em óleo diesel por ICP-MS. No presente trabalho, as emulsões foram quebradas por centrifugação, fornecendo assim, uma fase aquosa mais limpa que aquelas obtidas quando as emulsões foram quebradas por aquecimento.

Os objetivos específicos investigados neste capítulo foram:

- Avaliação da influência da concentração de Triton X-114 no procedimento de extração;
- Avaliação da influência de concentração de ácido nítrico no procedimento de extração;
- Avaliação dos tempos, antes da extração e após a extração;
- Avaliação da eficiência da extração;
- Determinação de Al, Cu, Mn, Ni, Sn e V em cinco amostras de óleo diesel aplicando a metodologia proposta otimizada.

### 6.3. Materiais e métodos

#### 6.3.1. Instrumentação

A determinação de Al, Cu, Mn, Ni, Sn e V nos extratos foi realizada em um ICP-MS, modelo 7500s, Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA), operado nas condições apresentada na Tabela 11. O espectrômetro foi equipado com um nebulizador concêntrico acoplado a uma câmara de spray Scott tipo Rytan<sup>®</sup>. A determinação de Al, Mn, Cu, Ni, Sn e V foi realizada através da medição dos isótopos <sup>27</sup>Al, <sup>63</sup>Cu, <sup>55</sup>Mn, <sup>60</sup>Ni, <sup>118</sup>Sn e <sup>51</sup>V, respectivamente. Erbó foi utilizado como padrão interno e foi medido com o isótopo <sup>166</sup>Er. O Argônio utilizado foi com 99,999% de pureza (Linde Gases, Macaé, Brasil).

Uma centrífuga, modelo Twister, Sislab (São Paulo, Brasil), foi utilizada para a quebra das emulsões, que foi realizada por centrifugação dos tubos com as emulsões por 1 hora em 3500 rpm (rotação máxima permitida).

A avaliação do tempo de extração foi realizada por agitação (200 rpm) das emulsões com um misturador orbital, modelo MR-II, Biomixer (São Paulo, Brasil).

**Tabela 11.** Condições de operação empregadas para a determinação dos analitos (Al, Cu, Mn, Ni, Sn e V) nos extratos por ICP-MS.

Potência da radiofrequência	1500 W
Vazão dos gases:	
Principal	15 L.min <sup>-1</sup>
Carreador	1,0 L.min <sup>-1</sup>
Cones: amostrador e <i>skimmer</i>	Pt
Unidade de medida	Área de pico
Tempo de integração	100 ms
Leituras por replicata	300
Resolução	0,5 u. (10% altura do pico)
Profundidade de amostragem	8,5 mm

u: unidade de massa atômica

### 6.3.2. Reagente e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (> 18,2 MΩ cm) obtida em sistema Milli-Q (Millipore, Milford, MA, USA). Os reagentes usados foram de grau analítico e utilizados sem purificação adicional. Ácido nítrico de alta pureza (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado para preparar as soluções e amostras em meio ácido.

Soluções estoque contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Al, Cu, Mn, Ni, Sn, V e Er (padrão interno) foram preparadas a partir dos respectivos padrões espectroscópicos SPEX (Darmstadt, Alemanha) por diluição do conteúdo das ampolas em 1000 mL em água deionizada. As soluções estoque foram armazenadas em frascos de polipropileno de alta densidade e sob refrigeração. As soluções padrão com concentrações intermediárias utilizados nos

experimentos foram preparadas por diluição apropriada das soluções estoque em 1% v/v HNO<sub>3</sub>.

As soluções usadas para fortificar as amostras nos testes de recuperação foram preparadas a partir da diluição de padrões organometálicos de Cu, Mn, Ni, Sn e V de 1000 mg g<sup>-1</sup>, no caso do Al a concentração do padrão foi de 5.000 mg g<sup>-1</sup> (Conostan, Houston, TX, EUA) em hexano de grau HPLC (Tedia Fairfield, OH, EUA).

A solução estoque de Triton X-114 (25% m/v), foi preparada pela dissolução de 25 g de Triton X-114 (Acros Organics, St. Louis, MO, EUA) em cerca de 80 mL de água deionizada. Logo após, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi aferido com água purificada.

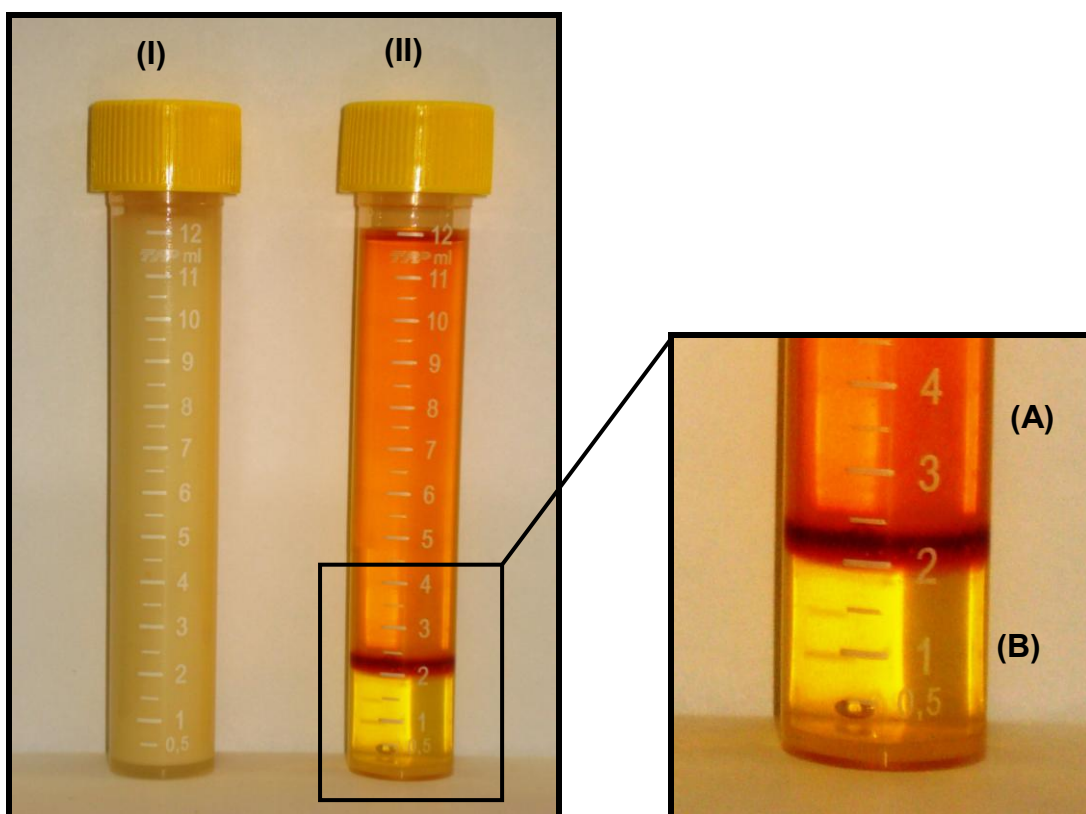
Uma solução 50% v/v de HNO<sub>3</sub> foi preparada pela diluição de 50 mL de ácido nítrico concentrado de alta pureza (Tedia Rio de Janeiro, Brasil) em um balão volumétrico de 100 mL, o volume foi aferido com água purificada.

O óleo diesel utilizado na otimização da metodologia foi comprado em um posto de combustível na cidade de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil e armazenado em um frasco de vidro âmbar e sob refrigeração. As amostras analisadas neste trabalho também foram comprados em postos de combustíveis de diferentes distribuidores, localizadas na cidade de Niterói, Rio de Janeiro. As amostras também foram armazenadas em frascos de vidro âmbar e refrigeradas até a análise.

### **6.3.3. Procedimento para extração induzida por quebra de emulsão**

O procedimento de preparo das amostras de óleo diesel para a determinação dos analitos foi realizado como descrito no item 4.3.4. Logo após a formação das emulsões, os tubos foram transferidos para um misturador orbital, onde foi agitado por 30 minutos. Transcorrido o tempo necessário para extração dos analitos, as emulsões foram colocadas na centrífuga e centrifugadas por 60 minutos. Ao final da centrifugação, foram formadas duas

fases distintas, como mostrado na Figura 26; (i) uma fase superior orgânica, formada pelo óleo diesel contendo o surfactante e (ii) uma fase aquosa inferior, formada pela solução aquosa ácida contendo os metais extraídos e uma quantidade residual de surfactante. Em seguida, a fase aquosa foi coletada com o auxílio de uma micropipeta. Em todos os experimentos, o volume da fase aquosa foi igual a 2 mL. Os metais foram medidos na fase aquosa após diluição adequada com água deionizada e da adição do padrão interno,  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  Er. A diluição foi realizada com o objetivo de minimizar possíveis interferências devido à introdução de matrizes complexas no ICP-MS e a adição do padrão interno serviu para eliminar as possíveis interferências de transporte.



**Figura 26.** Emulsão (I) antes e (II) após a centrifugação para a quebra de emulsão. (A) de fase óleo diesel e (B) fase aquosa.

#### **6.3.4. Determinação de metais por ICP-MS**

A determinação dos analitos nos extratos por ICP-MS foi realizada por padronização interna utilizando Er como padrão interno. As soluções das curvas analíticas ( $0,5\text{--}50\ \mu\text{g L}^{-1}$  para todos os elementos) foram preparadas em 1% v/v  $\text{HNO}_3$  e com  $1\ \mu\text{g L}^{-1}$  de Er. As amostras e os padrões foram injetados diretamente no espectrômetro com o auxílio de uma bomba peristáltica.

#### **6.4. Resultados e discussão**

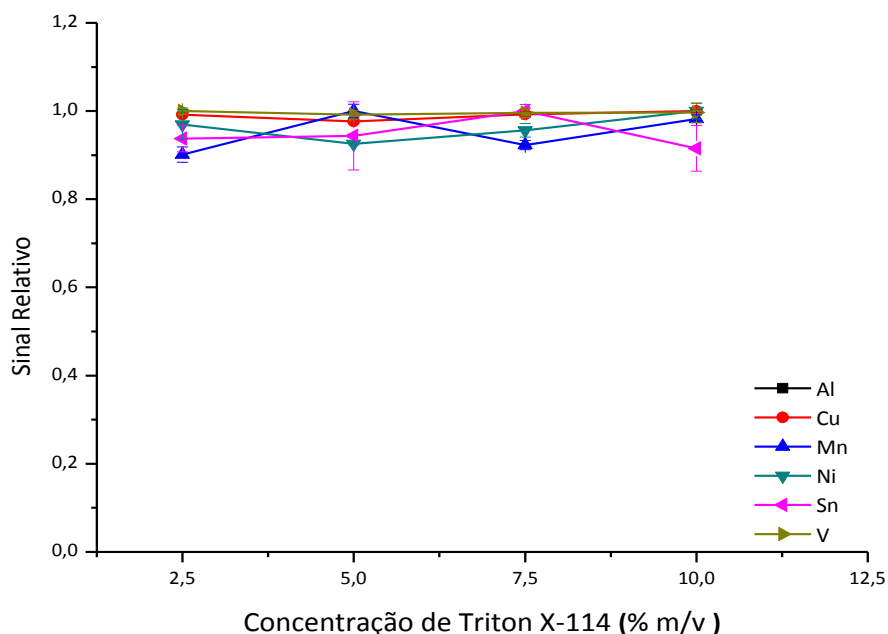
A metodologia proposta foi otimizada de maneira univariada, levando em consideração a influência de diversos parâmetros sobre o sinal analítico para cada analito estudado, tais como, a concentração de  $\text{HNO}_3$  e Triton X-114 na solução usada para a emulsificação e extração, o tempo de extração e o tempo de coleta da fase aquosa.

##### **6.4.1. Influência da concentração de Triton-X 114**

O primeiro parâmetro avaliado na otimização da metodologia proposta foi a influência da concentração de Triton X-114 na solução usada para a emulsificação e extração. Este estudo foi realizado, variando a concentração de Triton X-114 na faixa de 2,5-10% m/v. É importante ressaltar que para emulsificar as amostras foi necessário realizar uma vigorosa mistura do volume de óleo diesel (10 mL) com a solução aquosa (2 mL) contendo Triton X-114 e 10% v/v de  $\text{HNO}_3$ . Uma vez formada as emulsões, as mesmas foram agitadas por 10 minutos em um misturador de rolos para extrair os analitos e logo após, foram centrifugadas por 60 min para a separação das fases (quebra). Em seguida, a fase aquosa foi coletada, diluída 5 vezes com água deionizada e

cada analito foi determinado por ICP-MS nas condições apresentadas na Tabela 11.

Os resultados são mostrados na Figura 27. Foram testadas diferentes concentrações de Triton X-114 na fase aquosa, como esperado, não ocorreu nenhuma variação perceptível na magnitude dos sinais para todos os analitos. Isso provavelmente acontece porque o surfactante é usado apenas para promover a formação das emulsões de água em óleo, aumentando assim o contato entre a solução aquosa ácida e o óleo. Decidiu-se empregar uma concentração de surfactante de 5% m/v em todos os experimentos posteriores.

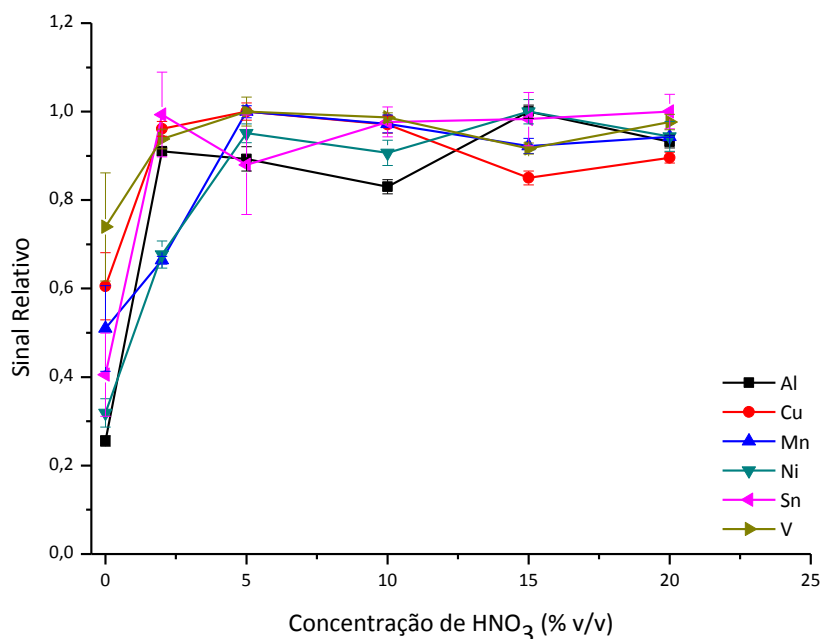


**Figura 27.** Efeito da concentração de Triton X-114 na extração dos analitos pelo procedimento proposto. Concentração de HNO<sub>3</sub> = 10% v/v e tempo de extração = 10 min.

#### 6.4.2. Influência da concentração de HNO<sub>3</sub>

O HNO<sub>3</sub> usado na solução para formar a emulsão deve desempenhar um importante papel dentro da metodologia proposta, uma vez que o ácido

parece ser o responsável pela extração para a fase aquosa dos analitos a partir do óleo, onde estão presentes como moléculas organometálicas ou complexos orgânicos. Neste estudo, a concentração de Triton X-114 foi mantida em 5% m/v e o tempo de extração definido de 10 minutos. De uma maneira geral, foi observado um aumento da extração dos analitos com o aumento da concentração de  $\text{HNO}_3$  (Figura 28). Este comportamento foi observado especialmente para o Mn e Ni, onde a extração máxima só foi alcançada em concentração igual ou superior a 5% v/v de  $\text{HNO}_3$ , enquanto para os outros analitos (Al, Cu, Sn e V), a extração máxima foi obtida com concentrações de 2% v/v de  $\text{HNO}_3$ . Isto pode indicar que Mn e Ni estão ligados através de interações mais fortes às moléculas orgânicas presentes no óleo em relação aos outros elementos em estudo. Em todos os casos, o uso de uma solução sem  $\text{HNO}_3$  só promoveu a extração parcial dos analitos, o que indica que uma fração dos analitos é fracamente ligados às moléculas orgânicas do óleo.



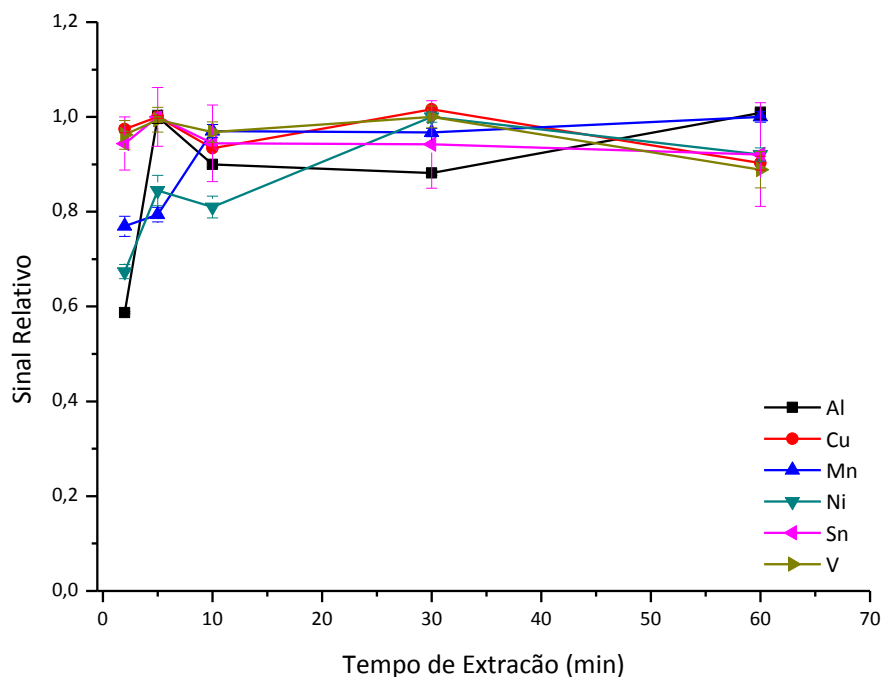
**Figura 28.** Efeito da concentração de  $\text{HNO}_3$  na extração dos analitos pelo procedimento proposto. Concentração de Triton X-114 = 5% v/v e tempo de extração = 10 min.

Os resultados obtidos neste experimento diferem ligeiramente dos observados quando as emulsões foram quebrados por aquecimento. No capítulo 4, com apenas 2% v/v de  $\text{HNO}_3$  foi suficiente para promover a extração total dos metais investigados, o que não ocorreu no presente trabalho (especialmente para Mn e Ni), onde a extração e a quebra da emulsão foi realizada por centrifugação a temperatura ambiente. A fim de garantir a extração total dos analitos e obter uma condição mais robusta, a solução utilizada para a emulsificação foi preparada com uma concentração de 10% v/v  $\text{HNO}_3$ .

#### **6.4.3. Avaliação do tempo de extração**

Embora a formação da emulsão torna a extração mais eficiente, provavelmente devido à maior penetração da solução aquosa ácida no óleo, o tempo de contato pode ser necessário para promover a lixiviação total dos analitos da fase orgânica. Portanto, o efeito do tempo de extração foi estudado. Foi considerado como tempo de extração, o tempo decorrido entre a formação da emulsão e do início da centrifugação. A extração foi realizada mantendo as emulsões sob agitação contínua em um misturador de rolos (200 rpm), durante períodos de tempo que variaram entre 2 a 60 minutos.

Como pode ser observado na Figura 29, o tempo de extração só teve influência significativa sobre a extração de Al, Mn e Ni. Para esses elementos, o aumento do tempo de extração aumentou os sinais analíticos, evidenciando que a cinética de extração é um aspecto importante a ser levado em conta, especialmente se o processo (de quebra de emulsão) for realizado à temperatura ambiente.



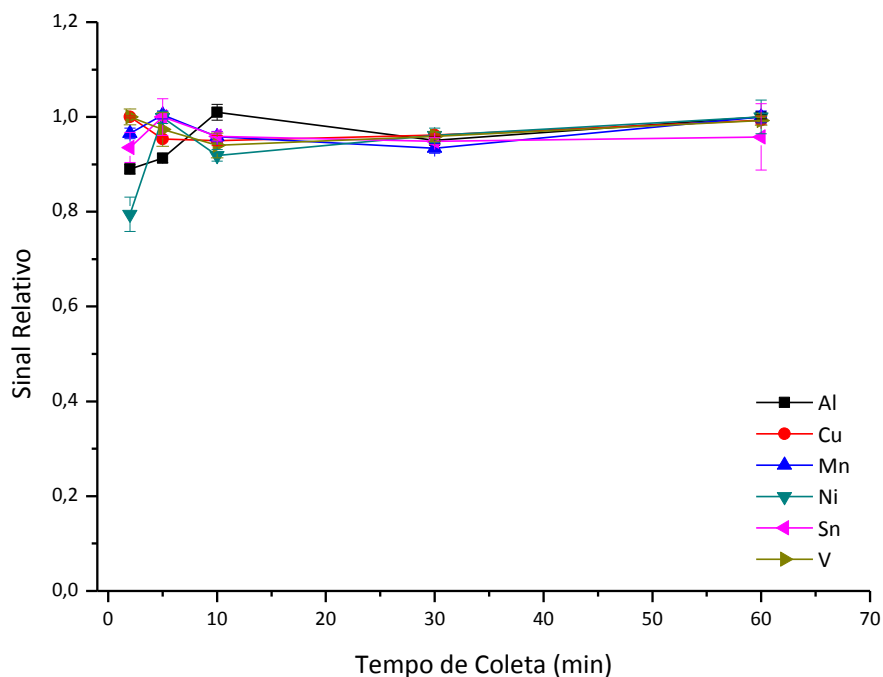
**Figura 29.** Efeito do tempo de extração na extração dos analitos pelo procedimento proposto. Concentração de  $\text{HNO}_3$  = 10% v/v e concentração de Triton X-114 = 5% m/v.

Para Mn e Ni a extração máxima só foi alcançada quando o tempo de extração foi de 15 e 30 minutos, respectivamente. Esse comportamento reforça a idéia levantada anteriormente que ambos os elementos estão ligados às moléculas orgânicas presentes no óleo através de uma interação mais forte quando comparado com os outros elementos. Com estes resultados, o tempo de extração de 30 minutos foi o escolhido para aplicação da metodologia de modo a permitir a máxima extração dos analitos em estudo.

#### 6.4.4. Avaliação do tempo após a quebra da emulsão

Outro parâmetro que pode influenciar na extração é o tempo de coleta, que pode ser definido como o tempo decorrido entre a quebra da emulsão e o tempo de coleta da fase aquosa para posterior medição no ICP-MS. A importância de avaliar o tempo de coleta aumenta se um grande número de emulsões são quebradas ao mesmo tempo. Após a quebra de muitas emulsões, as fases não podem ser coletadas ao mesmo tempo, ou seja, enquanto é feita a coleta da primeira fase aquosa, as fases orgânica e aquosa das outras emulsões permanecem em contato, o que poderia permitir o retorno dos analitos para a fase de óleo. Para avaliar este efeito, foi realizado um experimento em função do tempo decorrido entre a quebra de emulsão e a coleta da fase aquosa. O tempo de coleta foi avaliado em um intervalo de 2 a 60 minutos.

Os resultados obtidos na avaliação da influência do tempo de coleta são apresentados na Figura 30. Como pode ser visto, não foi observado uma variação nos sinais analíticos no intervalo em que as amostras foram coletadas. Este fato evidencia que os analitos não tendem a migrar de volta para a fase orgânica, provavelmente devido à alta acidez da fase aquosa.

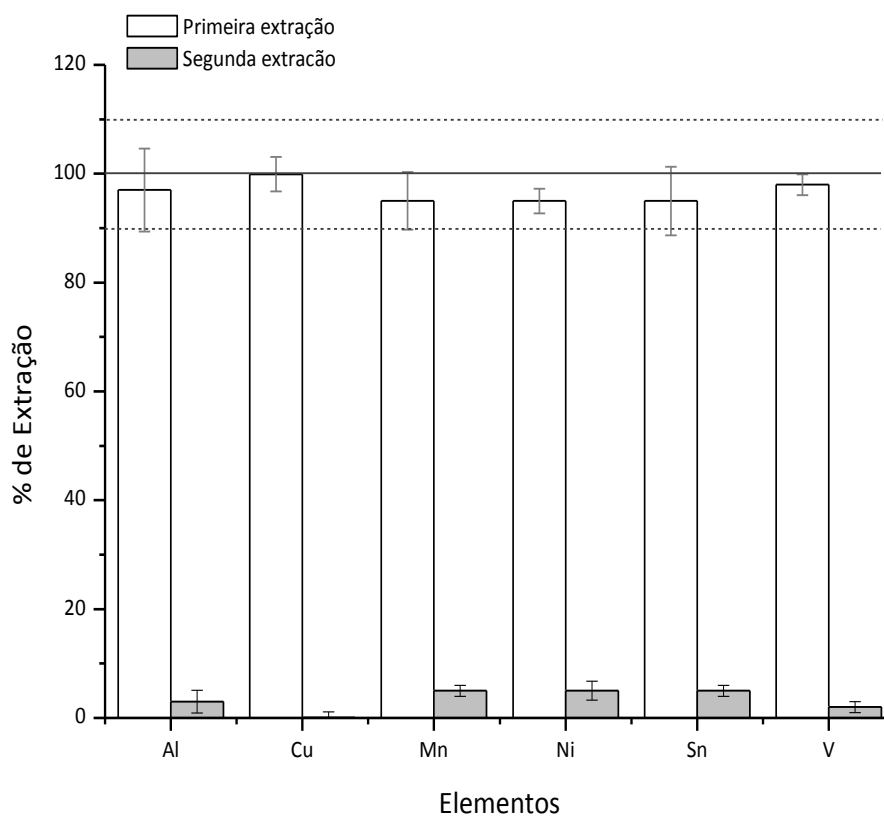


**Figura 30.** Efeito do tempo de coleta na extração dos analitos pelo procedimento proposto. Concentração de HNO<sub>3</sub> = 10% v/v e concentração de Triton X-114 = 5% m/v.

#### 6.4.5. Avaliação da eficiência de extração

Após estabelecer as condições ótimas para a extração dos analitos, foi realizado um estudo com o objetivo de avaliar se o procedimento proposto foi eficiente para extrair os analitos a partir do óleo diesel. Neste estudo, uma amostra de óleo diesel foi emulsificada nas condições otimizadas, os analitos foram extraídos e a emulsão quebrada. Logo após, a fase óleo foi cuidadosamente separada da fase aquosa e transferida para um outro tubo que, foi novamente emulsificada nas condições otimizadas. Em seguida, os elementos foram extraídos, a nova emulsão foi quebrada e as fases foram

novamente separadas. As fases aquosas recolhidas após as duas extrações foram usadas para a determinação dos analitos por ICP-MS. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 31.



**Figura 31.** Avaliação da eficiência de extração.

Como pode ser observado na Figura 31, a concentração dos analitos extraídos na primeira extração foi sempre superior a 95% da concentração total extraída nas duas extrações. Este resultado evidencia que há uma extração quantitativa dos elementos em estudo nas condições otimizadas.

#### 6.4.6. Figuras de mérito e aplicação da metodologia

A fim de obter os limites de detecção e quantificação da metodologia para determinação de Al, Mn, Cu, Ni, Sn e V em óleo diesel, foram construídas curvas de padronização interna para cada analito com os padrões preparados em 1% v/v HNO<sub>3</sub> com 1 µg L<sup>-1</sup> de Er (padrão interno).

A definição para limite de detecção (LD) adotada em 1975 pela IUPAC estabelece que “limite de detecção expressa a concentração derivada da menor medida que pode ser detectada com razoável certeza por um método analítico”, ou seja, o LD é a menor concentração de um dado analito que se pode detectar por um determinado procedimento (Miller e Miller, 1993).

O LD é normalmente definido como a concentração do analito que gera uma resposta significativamente diferente (três desvios-padrão) da resposta do branco. Os limites de detecção e quantificação (dez desvios-padrão) foram estimados a partir de dez medidas do branco (1% v/v HNO<sub>3</sub> e 1 µg.L<sup>-1</sup> do padrão interno).

Os limites de detecção e quantificação são apresentados na Tabela 12, juntamente com a precisão que foi estimada a partir da quantificação dos metais em cinco extratos obtidos a partir da aplicação do procedimento a cinco alíquotas independente da mesma amostra.

Com a extração dos analitos para uma fase aquosa (2 mL) de volume menor que o volume inicial da amostra (10 mL) um fator de pré-concentração de 5 vezes foi obtido para todos os elementos. Aproveitando a alta sensibilidade da técnica utilizada para determinação dos analitos o fator de pré-concentração não foi levada em conta, pois os extratos foram diluídos, pelo menos, cinco vezes antes da injeção no espectrômetro.

**Tabela 12.** Limites de detecção e quantificação, precisão e curva analítica típica com padronização interna (0,5 - 50 µg L<sup>-1</sup>) para a determinação dos seis elementos em amostras de óleo diesel.

<b>Analito</b>	<b>LD (ng L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ (ng L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Precisão (%) (0,5 µg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Curva analítica</b>
<b>Al</b>	26	86	0,59	$R = 1,80 \times 10^4 [Al] + 1,63 \times 10^4$ , $R^2 = 0,9998$
<b>Cu</b>	88	295	3,30	$R = 1,12 \times 10^4 [Cu] + 3,50 \times 10^3$ , $R^2 = 0,9996$
<b>Mn</b>	41	135	1,65	$R = 2,91 \times 10^4 [Mn] + 9,02 \times 10^3$ $R^2 = 0,9993$
<b>Ni</b>	72	241	2,92	$R = 4,85 \times 10^3 [Ni] + 1,30 \times 10^3$ , $R^2 = 0,9996$
<b>Sn</b>	29	98	2,49	$R = 9,49 \times 10^3 [Sn] - 4,40 \times 10^3$ , $R^2 = 0,9996$
<b>V</b>	54	181	2,56	$R = 2,35 \times 10^4 [V] + 2,61 \times 10^3$ , $R^2 = 0,9998$

Após a otimização dos parâmetros experimentais para a extração dos metais pelo método proposto, a metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação das concentrações de Al, Mn, Cu, Ni, Sn e V em cinco amostras de óleo diesel, que foram adquiridas em postos de combustíveis local. Como mencionado anteriormente, a estratégia de calibração foi baseada na padronização interna devido à presença de concentrações residuais do surfactante nos extratos o que pode causar alguma interferência sobre a nebulização de amostras e transporte para o plasma.

Antes da aplicação da metodologia para a análise das amostras, foi realizado um teste para comprovar a precisão da técnica de ICP-MS (com padronização interna) para a determinação dos analitos nos extratos. Para este efeito, os extratos das amostras foram diluídas cinco vezes e os analitos foram determinados por ICP-MS e por espectrometria de absorção atômica com forno

de grafite (GFAAS). O programa de temperatura na análise por GFAAS foi o mesmo utilizado nos trabalhos anteriores, apenas ajustando as temperaturas de pirólise e atomização para cada elemento com os valores recomendados pelo fabricante do instrumento.

Como pode ser visto na Tabela 13, a concentração dos analitos nos extratos não foram estatisticamente diferentes (nível de confiança de 95%, teste *t-student*), quando a técnica de ICP-MS, com padronização interna, foi comparado com a GFAAS, evidenciando que o ICP-MS é praticamente livre de interferências para a determinação analitos nos extratos. A determinação de Sn e V nos extratos por GFAAS não foi possível porque as concentrações estavam abaixo do limite de quantificação.

**Tabela 13.** Comparação entre as concentrações encontradas nos extratos por ICP-MS e GFAAS para os analitos em estudo. Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

Amostras	Técnica	Elementos					
		Al ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Sn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	V ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
A1	ICP-MS	17,4 $\pm$ 2,6	22,2 $\pm$ 0,9	1,54 $\pm$ 0,03	1,41 $\pm$ 0,03	1,70 $\pm$ 0,09	1,24 $\pm$ 0,01
	GFAAS <sup>a</sup>	18,2 $\pm$ 2,2	22,6 $\pm$ 1,0	1,59 $\pm$ 0,06	2,21 $\pm$ 0,18	nd <sup>b</sup>	nd <sup>b</sup>
A2	ICP-MS	15,3 $\pm$ 1,7	23,8 $\pm$ 0,4	1,39 $\pm$ 0,02	1,48 $\pm$ 0,02	1,57 $\pm$ 0,01	1,23 $\pm$ 0,01
	GFAAS <sup>a</sup>	19,2 $\pm$ 0,9	24,0 $\pm$ 0,9	1,40 $\pm$ 0,04	1,95 $\pm$ 0,07	nd <sup>b</sup>	nd <sup>b</sup>
A3	ICP-MS	17,6 $\pm$ 3,4	10,1 $\pm$ 0,7	2,36 $\pm$ 0,01	2,64 $\pm$ 0,07	1,60 $\pm$ 0,02	1,58 $\pm$ 0,02
	GFAAS <sup>a</sup>	16,1 $\pm$ 1,2	9,57 $\pm$ 0,56	2,33 $\pm$ 0,06	1,74 $\pm$ 0,03	nd <sup>b</sup>	nd <sup>b</sup>
A4	ICP-MS	59,8 $\pm$ 1,0	17,5 $\pm$ 0,3	1,53 $\pm$ 0,01	1,52 $\pm$ 0,01	1,86 $\pm$ 0,01	1,15 $\pm$ 0,01
	GFAAS <sup>a</sup>	73,9 $\pm$ 0,9	17,2 $\pm$ 0,3	1,51 $\pm$ 0,06	0,65 $\pm$ 0,06	nd <sup>b</sup>	nd <sup>b</sup>
A5	ICP-MS	13,7 $\pm$ 1,0	36,6 $\pm$ 1,4	1,22 $\pm$ 0,01	1,28 $\pm$ 0,03	1,55 $\pm$ 0,01	1,17 $\pm$ 0,01
	GFAAS <sup>a</sup>	13,1 $\pm$ 2,4	38,7 $\pm$ 0,6	1,02 $\pm$ 0,02	1,33 $\pm$ 0,07	nd <sup>b</sup>	nd <sup>b</sup>

<sup>a</sup> O limite de quantificação de Al, Cu, Mn e Ni para a determinação por GFAAS foi de 4,0, 1,2, 0,14 e 0,25, respectivamente.

<sup>b</sup> nd = não determinado. Nos casos de Sn e V, as concentrações estavam abaixo do limite de quantificação da técnica de GFAAS.

Uma vez que não existem materiais certificados disponíveis de óleo diesel para metais, um teste de recuperação foi realizado para avaliar a exatidão do procedimento de extração. Neste caso, as amostras foram dopadas com os elementos de interesse na forma de padrões organometálicos (Conostan). Os percentuais de recuperação verificados neste experimento são apresentados na Tabela 14. Para todos os elementos, os percentuais de recuperação foram adequados para fins quantitativos, situando-se entre 84 e 113%.

**Tabela 14.** Análise das amostras e teste de recuperação. Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

Amostras	Analitos											
	Al		Cu		Mn		Ni		Sn		V	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
A1	0	17,4 $\pm$ 2,6	0	22,2 $\pm$ 1,0	0	1,54 $\pm$ 0,03	0	1,41 $\pm$ 0,03	0	1,70 $\pm$ 0,09	0	1,24 $\pm$ 0,01
	120	87%	25	84%	5	84%	5	89%	5	103%	5	87%
	300	98%	60	96%	30	87%	25	93%	25	90%	25	95%
A2	0	15,3 $\pm$ 1,7	0	23,8 $\pm$ 0,8	0	1,39 $\pm$ 0,01	0	1,48 $\pm$ 0,02	0	1,57 $\pm$ 0,01	0	1,23 $\pm$ 0,01
	120	102%	25	90%	5	99%	5	103%	5	95%	5	100%
	300	105%	60	98%	30	94%	25	100%	25	97%	25	103%
A3	0	17,6 $\pm$ 3,4	0	10,1 $\pm$ 0,7	0	2,36 $\pm$ 0,01	0	2,64 $\pm$ 0,07	0	1,60 $\pm$ 0,02	0	1,58 $\pm$ 0,02
	120	108%	25	97%	5	104%	5	102%	5	98%	5	103%
	300	109%	60	101%	30	98%	25	109%	25	101%	25	107%
A4	0	59,8 $\pm$ 1,0	0	17,5 $\pm$ 0,2	0	1,53 $\pm$ 0,01	0	1,52 $\pm$ 0,01	0	1,86 $\pm$ 0,01	0	1,15 $\pm$ 0,01
	120	96%	25	96%	5	101%	5	99%	5	96%	5	104%
	300	111%	60	104%	30	101%	25	108%	25	107%	25	111%
A5	0	13,7 $\pm$ 0,9	0	36,6 $\pm$ 1,3	0	1,22 $\pm$ 0,01	0	1,28 $\pm$ 0,03	0	1,55 $\pm$ 0,01	0	1,17 $\pm$ 0,01
	120	112%	25	106%	5	107%	5	104%	5	103%	5	108%
	300	113%	60	111%	30	102%	25	110%	25	108%	25	111%

<sup>a</sup> As concentrações adicionadas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

<sup>b</sup> Percentuais de recuperação (%) e cocentrções encontradas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

## 6.5. Conclusões

Este capítulo, mostrou que o uso da extração induzida por quebra de emulsão também pode ser aplicada usando a técnica de ICP-MS para determinação e elementos traços em amostras de óleo. A metodologia desenvolvida foi eficiente na extração de seis elementos (Al, Mn, Cu, Ni, Sn e V) a partir das amostras de óleo diesel, tornando possível a quantificação com a padronização interna como estratégia de calibração.

A vantagem da metodologia proposta é que não é necessário uma digestão ou uma estratégia diferente de injeção das amostras com alto teor de carbono. Além disso, a diluição das amostras também foi evitada, resultando em um procedimento com LD e LQ na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$ .

O efeito de diversos parâmetros foi estudado e o mais significativo foi observado para a concentração de  $\text{HNO}_3$ . Neste caso, a extração total dos analitos foi observada somente com uma solução de 10% v/v de  $\text{HNO}_3$ . A partir dos resultados obtidos foi possível avaliar que a interação do Mn e Ni com o óleo é mais forte quando comparado com os outros elementos em estudo. Este estudo também mostrou que a quebra da emulsão pode ser induzida por centrifugação, em vez de aquecimento, como observado nos estudos anteriores.

Após a otimização, a metodologia foi aplicada na determinação de Al, Mn, Cu, Ni, Sn e V em amostras de óleo diesel. Os resultados observados na análise das amostras enriquecidas demonstraram que o método é exato o bastante para ser utilizado na determinação dos analitos por ICP-MS. Com a metodologia proposta foi possível, com um mínimo de pré-tratamento, a injeção das amostras no ICP-MS, sem causar problemas com relação ao teor de carbono. A extração induzida por quebra de emulsão mostrou ser uma alternativa atrativa para a determinação elementar de amostras oleosas por ICP-MS uma vez que a metodologia apresentou excelente limites de detecção e quantificação, boa exatidão e um mínimo preparo da amostra é requerido.

## **7. EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO: UM ESTUDO SOBRE SUA EFICIÊNCIA PARA A EXTRAÇÃO DE METAIS EM ÓLEOS.**

### **7.1. Introdução**

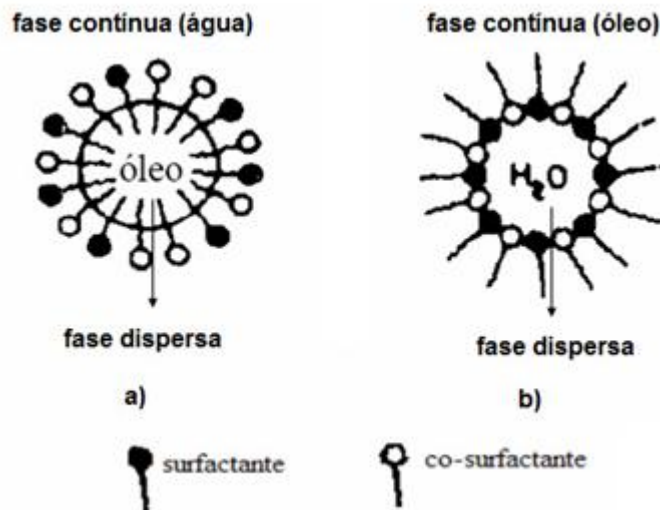
Uma boa alternativa para a determinação de metais em amostras orgânicas imiscíveis em água é a modificação da matriz da amostra pela formação de emulsões ou microemulsões. Emulsões diferem de microemulsões pelo tamanho de gota e pelas características físico-químicas, uma vez que as microemulsões são sistemas opticamente transparentes e termodinamicamente estáveis enquanto que as emulsões são opacas e tendem a se separar em fases depois de certo tempo (Oliveira, *et. al.*, 2004).

O termo microemulsão foi introduzido por Schulmann em 1943 e é definido como sendo uma dispersão transparente, fluida, opticamente isotrópica e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, contendo quantidades apropriadas de surfactante e/ou de co-surfactante. A fase dispersa consiste de pequenas gotas com diâmetro na faixa de 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$  (Danielsson e Lindman, 1981; Pelizzetti e Pramauro, 1985)

Um co-surfactante (ou co-solvente) é uma molécula não-iônica com função de neutralizar o efeito repulsivo entre as cabeças polares do surfactante permitindo a formação de uma membrana entre a micela e a fase contínua da

emulsão, o que impede a elevação significativa da viscosidade do sistema. Adicionalmente, a presença de um álcool (de cadeia curta) pode influenciar a solubilidade das fases aquosa e oleosa, devido á sua partição entre ambas as fases (Dantas, *et. al*, 2003).

Uma emulsão é um sistema coloidal consistindo de dois líquidos imiscíveis, um dos quais está disperso no outro na forma de pequenas gotículas. As gotículas, que normalmente apresentam diâmetros na faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , possuem uma estabilidade mínima devida às forças elétricas e tal estabilidade pode ser incrementada pela adição de agentes emulsificantes. Como ilustrado na Figura 30, com respeito ao sistema óleo-água, dois tipos de emulsão podem existir: uma emulsão de água em óleo (A/O), na qual a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua; ou uma emulsão óleo em água (O/A), na qual o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua. Ambos os tipos podem ser utilizados em diversas aplicações analíticas. (Oliveira, *et. al*, 2003)

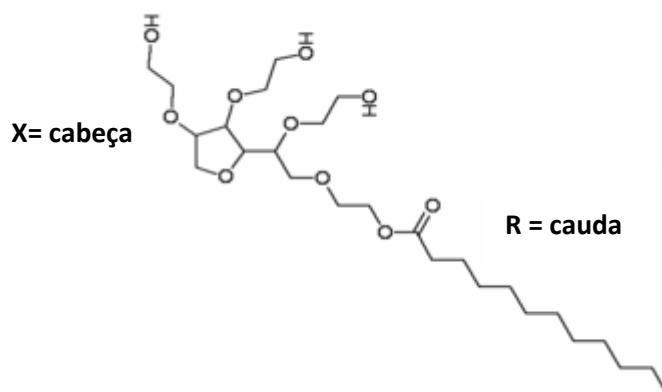


**Figura 32.** Esquema dos tipos de emulsões: a) emulsão óleo em água (O/A); b) emulsão água em óleo (A/O).

Em consequência do pequeno tamanho das gotículas na dispersão, a aparência macroscópica da emulsão é aquela de um líquido homogêneo, embora essa mistura seja na realidade um sistema heterogêneo. Uma emulsão estável é aquela que não irá se separar em suas duas fases em um período de tempo que pode variar de minutos a anos, dependendo da emulsão em questão. Para formar uma emulsão estável, duas condições têm que ser satisfeitas. A primeira é a promoção de uma mistura mecânica suficiente para dispersar uma fase na outra na forma de pequenas gotículas e, uma vez que essas gotículas tenham sido formadas, elas precisam ser estabilizadas pela adição de um agente emulsificante.

Outros aspectos da formação de emulsões também têm que ser considerados: tipo e concentração do agente emulsificante, modo de adição do emulsificador, modo de adição das duas fases, tempo e intensidade da agitação e temperatura. Esses parâmetros afetam fortemente muitas das propriedades das emulsões e eles podem ser manipulados para produzir uma emulsão com características particulares (Becher, 1965).

Como já comentado anteriormente os agentes emulsificantes (ou surfactantes) são adicionados as emulsões para assegurar a estabilidade das mesmas. Os surfactantes (Figura 33) possuem estrutura molecular características que pode ser expressa como R-X, onde R é a “cauda” (cadeia de hidrocarbonetos variando de 8-18 átomos normalmente linear) e X é a “cabeça” (polar ou iônico) da molécula. Dependendo da natureza de X, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou zwitteriônico.



**Figura 33.** Estrutura típica de um surfactante (Tween) onde, R é parte apolar da molécula e X a parte polar.

A seleção de um agente emulsificante geralmente é feita pelo método balanço lipofílico-hidrofílico (BLH) (Salager, 1998). No método BLH, um número está relacionado a um agente emulsificante, baseado em seu comportamento emulsificante, o qual está relacionado ao balanço entre as porções hidrofílicas e lipofílicas da molécula. O conceito sobre o qual esse método baseia-se é que qualquer emulsificador contém ambos os grupos hidrofóbicos e hidrofílicos e a relação entre seus respectivos pesos deve influenciar o comportamento de emulsificação. Os números especificados estão relacionados a uma escala de aplicação adequada. Os surfactantes com elevados números BLH tendem a formar emulsões óleo/água, ao passo que aqueles com baixos números BLH formam emulsões água/óleo. O sistema BLH indica apenas o tipo de emulsão que será produzido e não fornece qualquer indicação da eficiência de emulsificação. O BLH é numericamente representado em uma escala de valores, em função do tamanho da cadeia polar do surfactante. Para formação de emulsões estáveis de água em óleo o surfactante ideal deve ter um valor de BLH na faixa de 8-18 (Becher, 1965).

A maioria dos trabalhos apresentados na literatura sobre a determinação de metais em líquidos orgânicos faz-se o uso de surfactantes não-iônicos e de emulsões A/O, pois estas oferecem condições para dispersão homogênea da

amostra de óleo com a minimização de carga orgânica, em geral necessária para o uso das técnicas espectrométricas. Os principais surfactantes não-iônicos utilizados são o etoxinonilfenol (Murillo *et. al*, 1994; Murillo *et. al*, 1999), Triton X-100 (Cassella *et. al*, 2011), Triton X-114 (Cassella *et. al*, 2011) Tween (Castillo, *et. al*, 1999; Murillo *et. al*, 1999) e Span 20 (Castillo, *et. al*, 1999) com BLH 14,0; 13,5; 12,4; 16,7 e 8,6 respectivamente (Salager, 1998).

## **7.2. Objetivos do capítulo**

O objetivo deste capítulo foi avaliar o comportamento de diferentes surfactantes (Triton X-100, Triton X-114, SDS e Tween) e ácidos (HNO<sub>3</sub> e HCl) na extração induzida por quebra de emulsão. Os objetivos específicos investigados neste capítulo foram:

- Avaliação das melhores condições para formação das emulsões, tais como o tipo e a concentração de surfactante e ácido;
- Avaliação das melhores condições de quebra da emulsão (tempo e eficiência de extração);
- Escolha das melhores condições e aplicação na determinação de As, Cr, Cu, Mn, Pb e V em amostras de óleo.

## **7.3. Materiais e métodos**

### **7.3.1 Instrumentação**

Os equipamentos e materiais usados para a realização deste trabalho são apresentados abaixo:

- Espectrômetro de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica em Forno de Grafite, AA 240Z, Varian (Mulgrave, Austrália);
- Forno de Grafite GTA 120 e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman longitudinal, Varian (Mulgrave, Austrália);
- Amostrador automático PSD, Varian (Mulgrave, Austrália);
- Tubos de grafite com plataforma de L'vov, Varian (Mulgrave, Austrália);
- Argônio com 99,99% de pureza (Linde Gás);
- Lâmpadas de catodo oco (HCL) monoelementar para As, Cu, Cr, Mn, Pb e V;
- Deionizador de água Milli-Q (Millipore, Milford, MA, USA);
- Misturador orbital, modelo MR-II, Biomixer (São Paulo, Brasil);
- Soluções padrão estoque de As, Cu, Cr, Mn, Pb e V com 1000 mg L<sup>-1</sup>. SPEX (Darmstadt, Alemanha);
- Soluções de padrões organometálicos de As, Cu, Cr, Mn, Pb e V (Conostan, Houston, TX, USA) de 1.000 µg g<sup>-1</sup>;
- Ácido nítrico de alta pureza (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil);
- Hexano, grau HPLC (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil);
- Soluções padrão estoque de Pd de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck);
- Triton X-114 (Acros Organics, St. Louis, EUA);
- Triton X-100 (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil);
- Dodecil Sulfato de Sódio-SDS (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil);
- Tween 20 (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil);
- Óleo Base mineral para espectroscopia (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA);
- Amostra de óleo mineral isolante novo;
- Amostra de óleo mineral isolante usado;
- Amostra de óleo para bomba (novo), usados em equipamentos de ICP-MS;
- Amostra de óleo para bomba (usado), usados em equipamentos de ICP-MS.

Na Tabela 15 estão as condições operacionais utilizadas (comprimentos de onda, largura da fenda e as correntes das lâmpadas) para a determinação

de cada um dos analitos analisados. Argônio com alta pureza foi empregado como gás protetor do tubo de grafite e também como gás de purga a uma vazão de 300 mL min<sup>-1</sup>.

**Tabela 15.** Condições de operação empregadas na determinação dos metais.

<i>Parâmetros</i>	<i>As</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Pb</i>	<i>V</i>
Comprimento de onda (nm)	193,7	324,8	357,9	279,5	283,3	318,5
Corrente da lâmpada (mA)	10,0	10,0	7,0	5,0	10,0	20,0
Largura da Fenda (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,2
Gás	Argônio					

### 7.3.2. Procedimento para extração induzida por quebra de emulsão

O procedimento de preparo das amostras de óleo para a determinação dos metais foi realizado como descrito no item 4.3.4.

Um volume de 0,5 L de óleo base mineral foi enriquecido com 10 µg L<sup>-1</sup> com os elementos de interesse na forma de padrões organometálicos. A formação das emulsões de água em óleo, foi conseguida através da mistura vigorosa de 10 mL do óleo base com 2 mL de uma solução contendo ácido (níttrico ou clorídrico) e surfactante (Triton X-114, Triton X-100, SDS ou Tween) em diferentes concentrações, em tubo plástico com capacidade de 15 mL. Logo após a formação das emulsões, o tubo foi transferido para um banho de água com temperatura controlada e aquecida até a quebra das emulsões. Uma alíquota de aproximadamente 1 mL foi retirada da fase aquosa com o auxílio de

uma micropipeta. Um volume exato desta solução foi diluída (quando necessário) com água purificada e a solução foi analisada por GFAAS em relação à concentração de As, Cu, Cr, Mn, Pb e V.

### **7.3.3. Determinação de metais por GFAAS**

Para todos os metais determinados, um volume de 20  $\mu\text{L}$  da amostra (extrato aquoso obtido pela quebra da emulsão) ou soluções padrão (preparadas em 1% v/v  $\text{HNO}_3$ ) foi injetado no tubo de grafite. Para As, Cu, Cr, Mn e V, o programa de temperatura foi executado logo após a inserção da amostra no tubo de grafite por não haver necessidade do uso de modificadores químicos. No entanto, para Pb 10  $\mu\text{L}$  de uma solução de paládio 1000  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  foi usado como modificador químico. A solução de Pd foi injetada no tubo de grafite após a injeção da amostra. As medições foram realizadas sempre no modo absorvância integrada. Para determinação dos analitos nos extratos obtidos da quebra da emulsão e os padrões aquosos o programa de temperatura utilizado foi o mesmo indicado pelo fabricante, e é apresentado na Tabela 16.

**Tabela 16.** Programa de temperatura aplicado na análise dos extratos aquosos obtidos pela extração.

<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa</b>	<b>Patamar (s)</b>	<b>Vazão do gás (L min<sup>-1</sup>)</b>
Secagem	50	5	0	0,3
	90	40	0	0,3
	120	10	5	0,3
Pirólise	1400 (As)	5	3	0,3
	800 (Cu)			
	1000 (Cr)			
	700 (Mn)			
	800 (Pb)			
	1000 (V)			
Atomização	2600 (As)	1	2	0
	2300 (Cu)			
	2500 (Cr)			
	2400 (Mn)			
	2100 (Pb)			
	2700 (V)			
Limpeza	2700	2	1	0,3

## **7.4. Resultados e discussão**

### **7.4.1 Formação das emulsões**

Durante esse trabalho foram testados quatro surfactantes diferentes sendo, três deles não iônicos (TX-100, TX-114 e Tween 20), e um surfactante aniônico (SDS) e dois diferentes ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  em três concentrações (2,0; 5,0 e 10,0% v/v). Todos os surfactantes foram avaliados em quatro concentrações diferentes (0,25; 0,5; 1,0 e 2,0% m/v).

A concentração do surfactante aniônico (SDS) que formou emulsão mais rápida foi com 2% v/v de ácido. Logo após as emulsões formadas foram as com 5% v/v e por fim as com concentrações de 10% v/v. Independente da concentração de ácido a primeira emulsão a se formar foi sempre com  $\text{HCl}$  seguida da emulsão de mesma concentração de  $\text{HNO}_3$ .

Dentre os surfactantes não iônicos avaliados o Tween 20 foi o que necessitou de um maior tempo de agitação para a formação das emulsões (30 minutos em média). Tanto o  $\text{HNO}_3$ , quanto o  $\text{HCl}$  não influenciaram no tempo de formação dessas emulsões. Já com relação às concentrações de ácido, as emulsões que formaram primeiro foram com 10% v/v, 5% v/v e por fim as concentrações de 2% v/v.

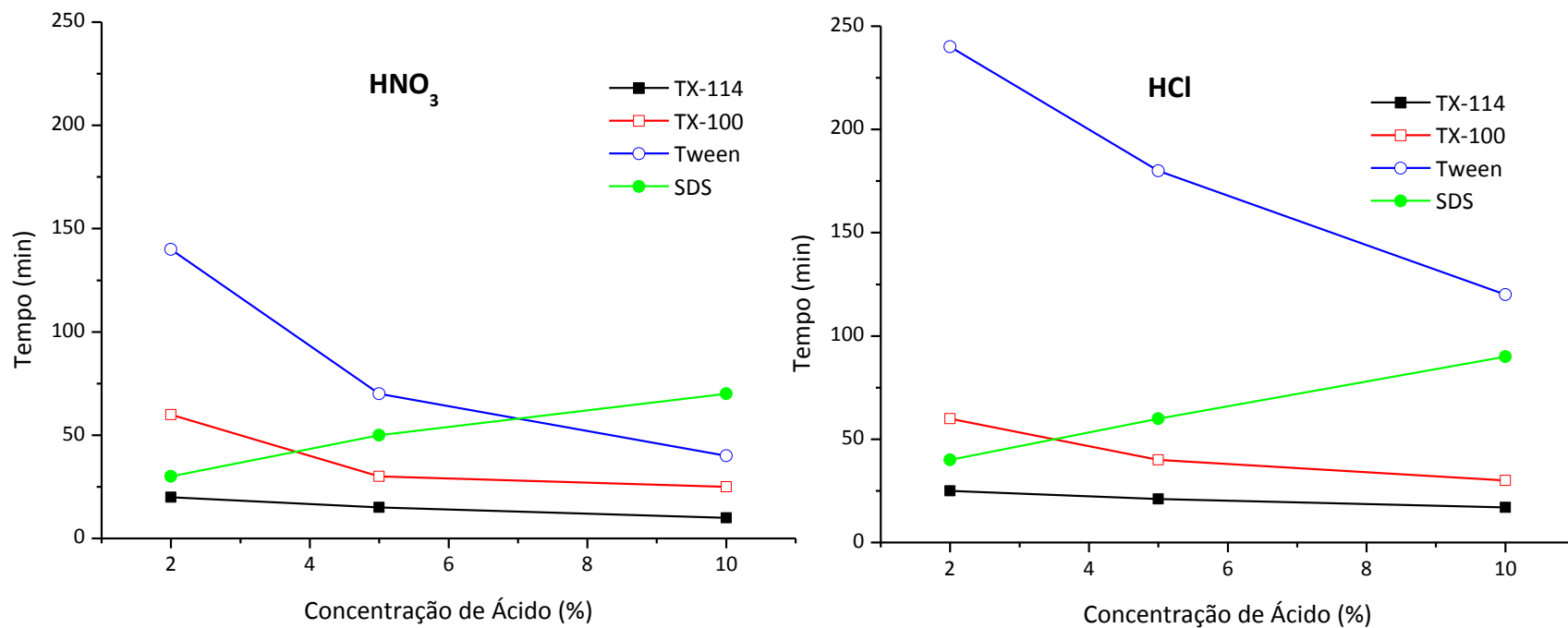
### **7.4.2 Quebra das emulsões**

Os quatro surfactantes foram avaliados com relação ao tempo de quebra das emulsões em diferentes concentrações de ácido. As emulsões formadas com  $\text{HNO}_3$  quebram relativamente mais rápidas que as emulsões formadas com  $\text{HCl}$ . Independente da concentração de surfactante ou do tipo de ácido as

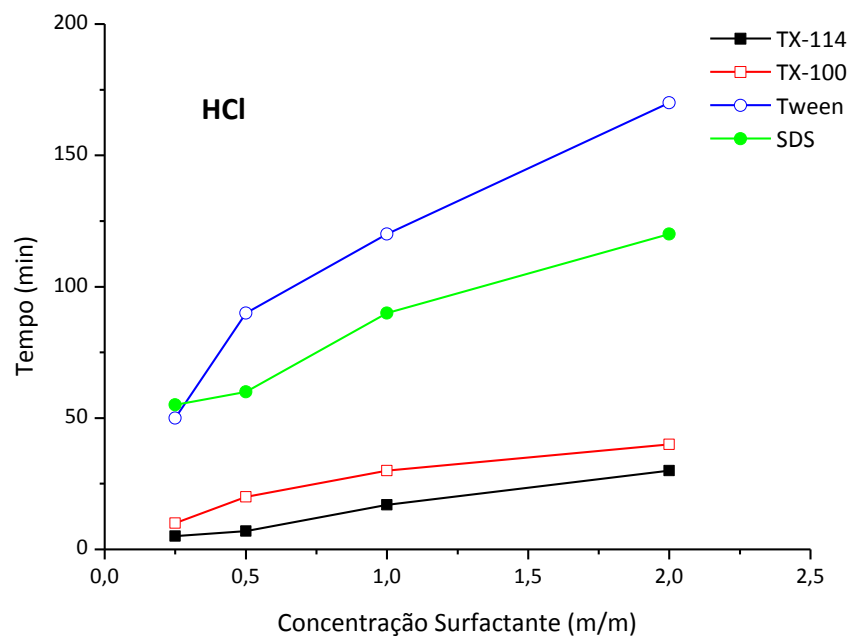
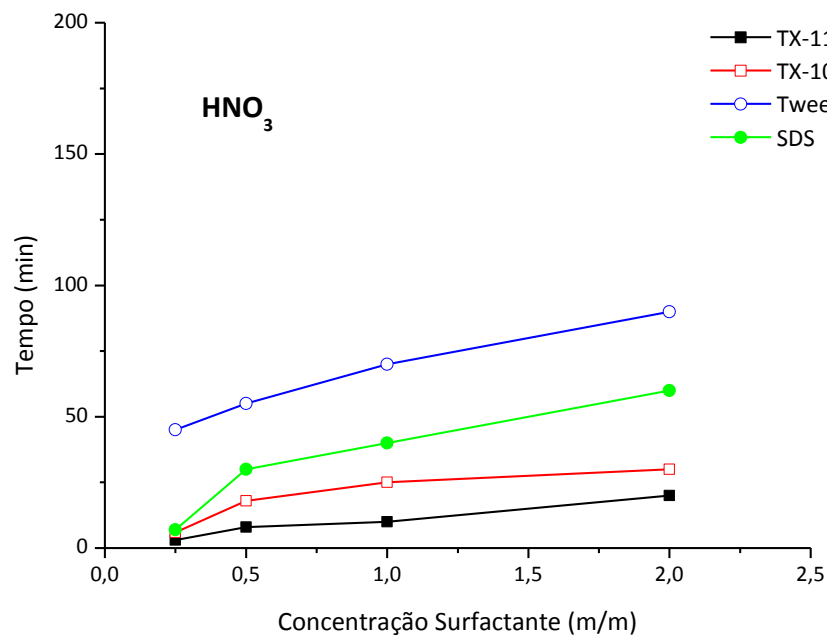
emulsões que quebraram primeiro foram as com as maiores concentração de ácido exceto para o SDS. A Figura 34 mostra o tempo de quebra da emulsão para os quatro surfactantes na concentração de 1% m/v.

A Figura 35 mostra que os perfis de quebra das emulsões são semelhantes, menor concentração de surfactante menor tempo de quebra. Também observamos que a quebra da emulsão usando Tween 20 foi muito lenta quando comparadas com os outros surfactantes e Triton X-114 foi o surfactante que apresentou menor tempo de quebra.

A Tabela 17 apresenta os tempos de quebra para todas as concentrações de surfactantes e ácido (HCl e HNO<sub>3</sub>). Apesar das emulsões formadas com SDS quebrarem em tempos parecidos com as do Triton X-100 e do Triton X-114 a formação dessas emulsões necessitaram de um tempo maior de agitação.



**Figura 34.** Comparação entre os tempos de quebra das emulsões com HNO<sub>3</sub> e HCl com os surfactantes estudados (1% m/m).



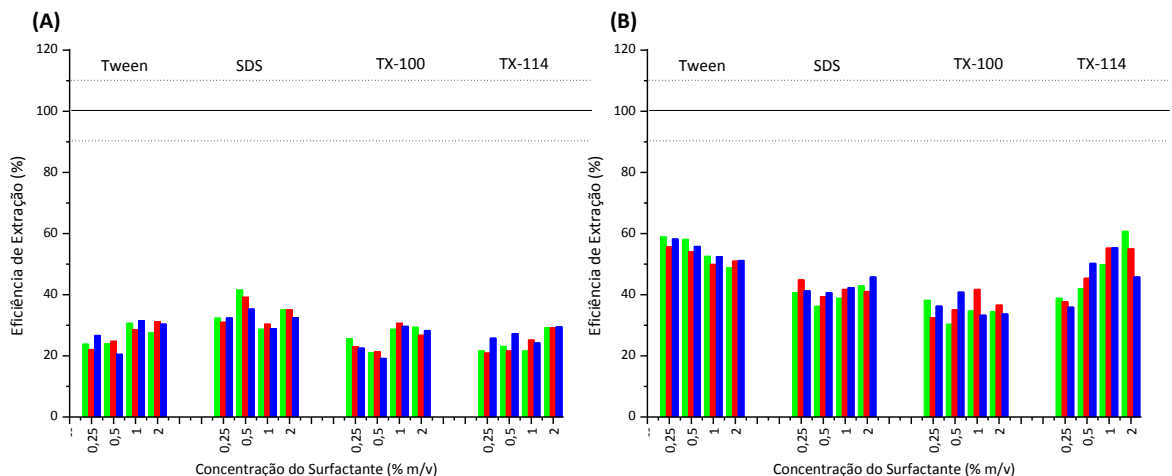
**Figura 35.** Comparação entre os tempos de quebra das emulsões com HNO<sub>3</sub> e HCl (10,0% v/v) em diferentes concentrações de surfactantes.

**Tabela 17.** Avaliação do tempo (minutos) de quebra das emulsões nas condições estudadas.

	HCl			HNO <sub>3</sub>				
		2%	5%	10%		2%	5%	10%
TX-114	0,25%	12	8	5	0,25%	6	4	3
	0,50%	15	11	7	0,50%	12	10	8
	1,00%	25	21	17	1,00%	20	15	10
	2,00%	30	20	15	2,00%	60	40	20
TX-100	0,25%	20	16	10	0,25%	10	8	6
	0,50%	45	30	20	0,50%	30	20	18
	1,00%	60	40	30	1,00%	60	30	25
	2,00%	90	65	45	2,00%	90	60	40
Tween 20	0,25%	90	70	50	0,25%	60	15	7
	0,50%	180	120	90	0,50%	120	60	30
	1,00%	240	180	120	1,00%	140	70	40
	2,00%	260	210	170	2,00%	150	90	60
SDS	0,25%	20	30	55	0,25%	15	25	45
	0,50%	35	50	60	0,50%	30	45	55
	1,00%	40	60	90	1,00%	30	50	70
	2,00%	60	90	120	2,00%	60	75	90

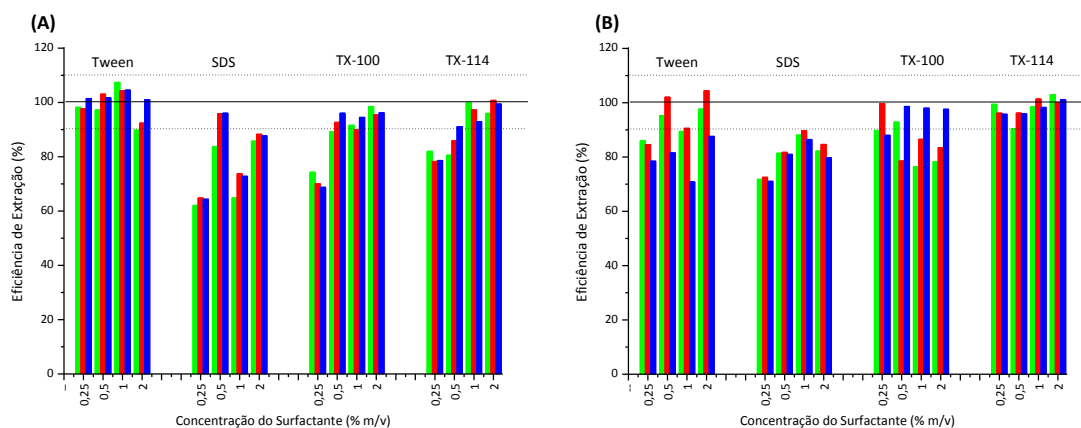
### 7.4.3. Avaliação da eficiência da extração

A extração não se mostrou eficiente para As (Figura 36) apresentando baixos percentuais de extração tanto para HCl (< 40%) quanto para HNO<sub>3</sub> (< 60%), o SDS apresentou os melhores percentuais de extração com HCl enquanto o Tween apresentou as melhores condições com HNO<sub>3</sub> para a extração do As.



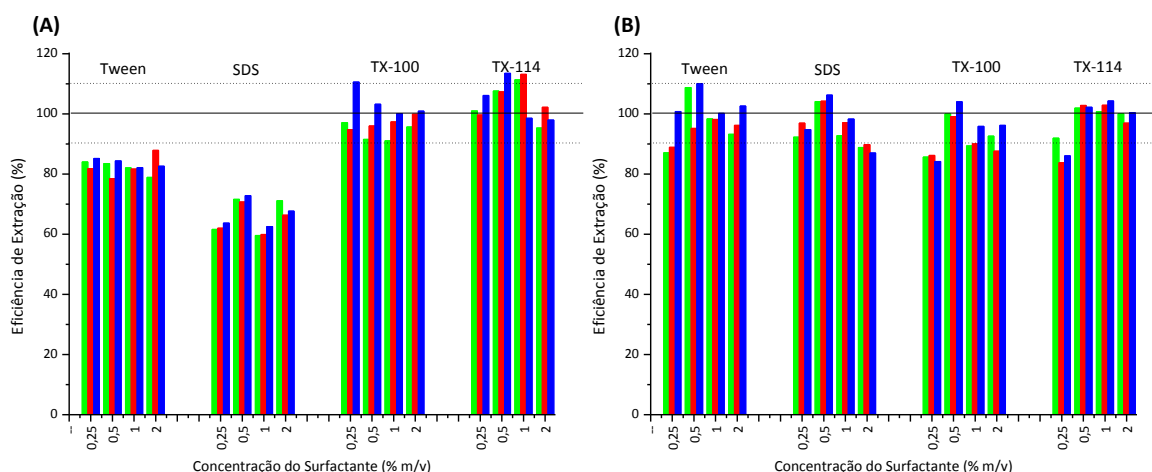
**Figura 36.** Avaliação da eficiência de extração de Arsênio para HCl (A) e HNO<sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■).

O SDS foi o que apresentou os menores percentuais de extração do cromo (Figura 37) tanto para HCl quanto para HNO<sub>3</sub>. As melhores condições de extração do cromo foram com Triton X-114 e ácido nítrico e Tween com HCl, Triton X-100 com concentração de ácido em 10 % v/v apresentou bons percentuais de extração.



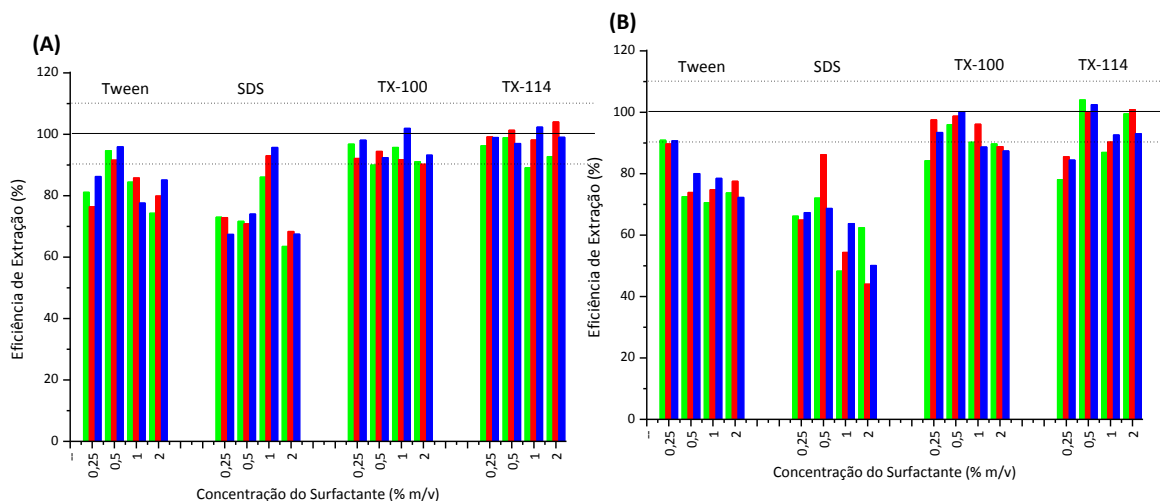
**Figura 37.** Avaliação da eficiência de extração de cromo para HCl (A) e HNO<sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■).

A extração de cobre (Figura 38) foi eficiente tanto para Triton X-114 quanto para Triton X-100 com qualquer um dos ácidos. Tween e SDS foram eficientes quando HNO<sub>3</sub> foi usado com agente extrator.



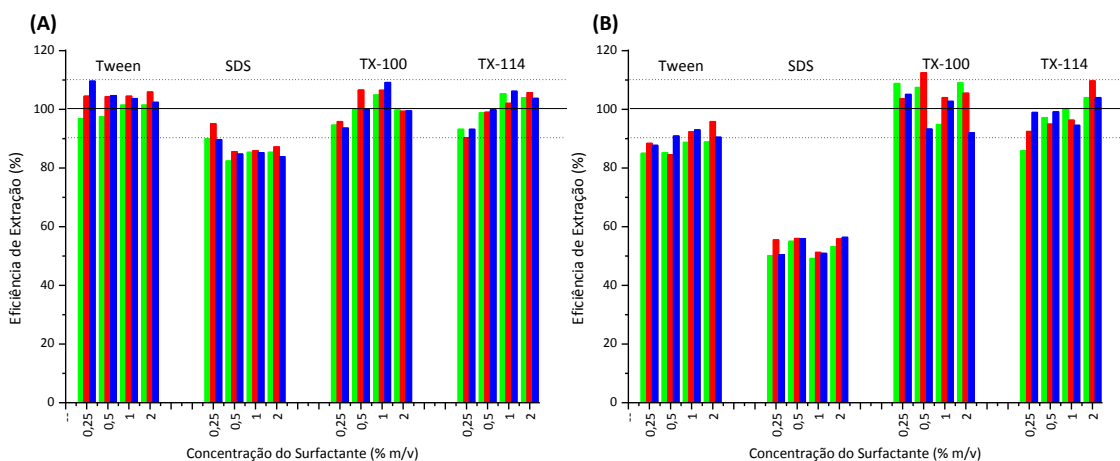
**Figura 38.** Avaliação da eficiência de extração de Cu para HCl (A) e HNO<sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■).

O SDS também não mostrou ser eficiente na extração de chumbo (Figura 39) enquanto que Triton X-114 e Triton X-100 mostraram serem eficientes na extração com HNO<sub>3</sub> e HCl. A extração usando o Tween com qualquer dos dois ácidos não atingiu bons valores de extração.



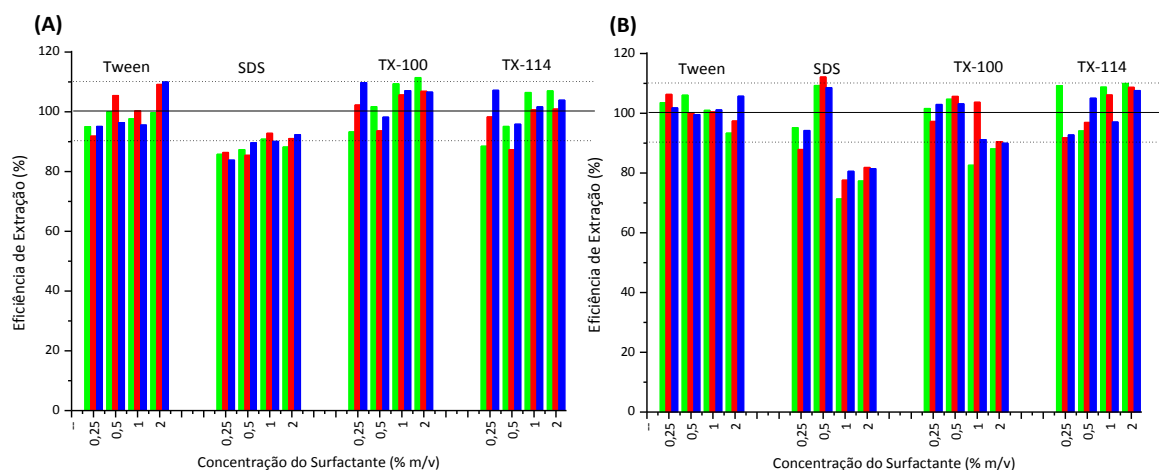
**Figura 39.** Avaliação da eficiência de extração de chumbo para HCl (A) e HNO<sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■).

Para manganês (Figura 40) a extração usando HCl mostrou ser mais eficiente que a extração com HNO<sub>3</sub>. A extração com SDS e HNO<sub>3</sub> apresentou baixa eficiência (< 60 %), com HCl foi melhor mas, não atingindo eficiência máxima (90 % em média).



**Figura 40.** Avaliação da eficiência de extração de manganês para HCl (A) e HNO<sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2% (■), 5% (■) e 10% (■).

Para vanádio (Figura 41) os três surfactantes não-iônicos mostraram serem eficientes em qualquer meio ácido, SDS com HCl apresentou um perfil de extração parecido com o Mn.



**Figura 41.** Avaliação da eficiência de extração de Vanádio para HCl (A) e HNO<sub>3</sub> (B), em diferentes concentrações 2 % (■), 5% (■) e 10% (■).

#### 7.4.4. Figuras de mérito e aplicação da metodologia em amostras de óleo

Com o objetivo de obter os limites de detecção e quantificação da metodologia para determinação de As, Cr, Cu, Mn, Pb e V em diferentes amostras de óleo, curvas analíticas preparadas em água foram construídas.

Os limites de detecção foram estimados a partir dos desvios de 10 medidas consecutivas dos brancos das curvas analítica de cada elemento, de acordo com a equação  $3\sigma/b$ , onde  $\sigma$  é o desvio padrão para as 10 medidas consecutivas do branco e  $b$  é o coeficiente angular da curva analítica de calibração.

A precisão da metodologia foi estimada a partir da quantificação dos metais em cinco extratos obtidos a partir da aplicação do procedimento a cinco alíquotas independente do óleo base mineral enriquecido com 10 µg L<sup>-1</sup> de um padrão organometálico com todos elementos de interesse. Os desvios padrão relativos das cinco determinações foram de 5,6%, 4,8%, 2,3%, 4,3%, 3,5% e 7,7% para As, Cr, Cu, Mn, Pb e V respectivamente.

Com relação aos parâmetros de mérito do método proposto, uma boa linearidade, além de bons valores de sensibilidade e adequados valores de limites de detecção foram obtidos. Na Tabela 18 encontram-se os coeficientes

angulares (B) e coeficiente de determinação ( $r^2$ ), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método.

**Tabela 18.** Parâmetros de mérito da metodologia.

Analitos	Parâmetros				
	Curva Analítica	Faixa de Trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$r^2$
As	Abs = 0,003 [As ]- 0,002	5,0-60	0,26	0,86	0,9983
Cr	Abs = 0,015 [Cr]+ 0,012	1,0-20	0,02	0,08	0,9988
Cu	Abs = 0.008 [Cu]+ 0,020	2,5-25	0,05	0,16	0,9960
Mn	Abs = 0,013 [Mn]- 0,001	1,0-20	0,01	0,03	0,9999
Pb	Abs = 0,002 [Pb]+ 0,004	2,5-25	0,04	0,13	0,9994
V	Abs = 0,002 [V ]+ 0,006	10,0-100	0,76	2,53	0,9997

O procedimento desenvolvido foi aplicado na determinação de As, Cr, Cu, Mn, Pb e V por GFAAS nas seguintes amostras de óleo.

S1 = Amostra de óleo (novo) de uma bomba de vácuo de ICP-MS

S2 = Amostra de óleo (usado) de uma bomba de vácuo de ICP-MS

S1 = Amostra de óleo (novo) lubrificante

S2 = Amostra de óleo (usado) lubrificante

As quatro amostras foram analisadas usando a melhor condição de extração para os quatro surfactantes estudados. A concentração escolhida para a análise foi de 1 % m/v de surfactante e 10 % v/v de  $\text{HNO}_3$ . Os percentuais de extração obtidos nessas condições são apresentados na

Tabela 19. Na Tabela 19 pode-se observar que para Triton X-100 e Triton X-114 os percentuais de extração são praticamente 100 % exceto para As e para Tween e o SDS esses percentuais variaram de acordo com cada analito.

**Tabela 19.** Eficiência da extração (%) nas condições de análise. Os valores estão expressos como média  $\pm$  DP (n = 3).

Analitos	Surfactantes			
	TX-100	TX-114	Tween	SDS
As	33 $\pm$ 2	55 $\pm$ 4	52 $\pm$ 1	42 $\pm$ 4
Cr	98 $\pm$ 2	98 $\pm$ 1	71 $\pm$ 1	88 $\pm$ 5
Cu	96 $\pm$ 5	104 $\pm$ 3	100 $\pm$ 1	98 $\pm$ 3
Mn	103 $\pm$ 3	95 $\pm$ 4	93 $\pm$ 6	51 $\pm$ 7
Pb	98 $\pm$ 2	93 $\pm$ 6	78 $\pm$ 1	64 $\pm$ 7
V	91 $\pm$ 7	97 $\pm$ 5	101 $\pm$ 8	109 $\pm$ 6

Mesmo com os baixos valores dos limites de quantificação para arsênio ( $0,86 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e vanádio ( $2,53 \mu\text{g L}^{-1}$ ) não foi possível quantificá-los uma vez que as amostras apresentaram concentrações abaixo do LQs da metodologia proposta.

Analisando os resultados obtidos (Tabela 20) para os outros analitos observou uma diferença de concentração entre as amostras S2 e S1 superior a 20 vezes para Cr, Cu e Mn evidenciando que existe um contato (direto ou indireto) dos metais com o óleo na determinação por ICP-MS. Comparando as amostras S4 e S3 a maior diferença (> 20 vezes) observada é para o cobre isso se justifica pelo possível contato do óleo com materiais (bobina) presentes na construção do transformador.

Como tentativa de avaliar a exatidão do método as determinações dos analitos nas amostras foram realizadas com os quatro surfactantes usados no

trabalho. Comparando as eficiências de extração e o resultado obtido para as amostras verificou a concordância entre os resultados.

Quando comparamos os resultados de concentração encontrados nas amostras observamos que os valores entre as razões de SDS e Triton X-100 (ou Triton X-114) e as razões de Tween e Triton X-100 (ou Triton X-114) nas amostras são semelhantes aquelas encontradas nas melhores condições de extração.

**Tabela 20.** Resultados obtidos nas análises de óleos. Os valores de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) estão expressos como média  $\pm$  DP (n = 3).

Amostras	Surfactantes	Analitos			
		Cr	Cu	Mn	Pb
S1	TX-100	1,81 $\pm$ 0,01	0,95 $\pm$ 0,07	0,34 $\pm$ 0,05	0,14 $\pm$ 0,02
	TX-114	1,90 $\pm$ 0,08	0,84 $\pm$ 0,04	0,35 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,02
	Tween	1,30 $\pm$ 0,05	0,85 $\pm$ 0,09	0,31 $\pm$ 0,03	0,14 $\pm$ 0,03
	SDS	1,61 $\pm$ 0,12	0,87 $\pm$ 0,05	0,14 $\pm$ 0,02	0,11 $\pm$ 0,04
S2	TX-100	35,5 $\pm$ 0,1	37,1 $\pm$ 0,1	8,59 $\pm$ 0,05	0,24 $\pm$ 0,04
	TX-114	35,7 $\pm$ 0,1	37,7 $\pm$ 0,1	9,43 $\pm$ 0,07	0,22 $\pm$ 0,04
	Tween	24,4 $\pm$ 0,1	32,2 $\pm$ 0,4	7,28 $\pm$ 0,07	0,20 $\pm$ 0,01
	SDS	30,9 $\pm$ 0,2	38,2 $\pm$ 0,2	4,14 $\pm$ 0,07	0,16 $\pm$ 0,05
S3	TX-100	0,10 $\pm$ 0,03	< 0,16	0,07 $\pm$ 0,01	0,50 $\pm$ 0,06
	TX-114	0,11 $\pm$ 0,01	< 0,16	0,08 $\pm$ 0,01	0,50 $\pm$ 0,06
	Tween	0,07 $\pm$ 0,02	< 0,16	0,09 $\pm$ 0,01	0,42 $\pm$ 0,02
	SDS	0,09 $\pm$ 0,06	< 0,16	0,04 $\pm$ 0,01	0,23 $\pm$ 0,01
S4	TX-100	0,24 $\pm$ 0,02	4,33 $\pm$ 0,10	0,11 $\pm$ 0,01	1,15 $\pm$ 0,11
	TX-114	0,23 $\pm$ 0,03	4,16 $\pm$ 0,07	0,11 $\pm$ 0,02	1,14 $\pm$ 0,04
	Tween	0,17 $\pm$ 0,01	4,04 $\pm$ 0,25	0,10 $\pm$ 0,01	0,88 $\pm$ 0,04
	SDS	0,21 $\pm$ 0,12	4,11 $\pm$ 0,02	0,06 $\pm$ 0,01	0,62 $\pm$ 0,17

## 7.5. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que o procedimento de extração induzida por quebra de emulsão é muito promissor para a análise de amostras de óleo, uma vez que é simples, rápido e fornece bons limites de detecção quando técnicas espectrométricas forem utilizadas como técnicas de quantificação.

Os resultados obtidos mostraram que as emulsões formadas com  $\text{HNO}_3$  apresentaram tempos de quebra menores que as formadas com  $\text{HCl}$ . Exceto para o SDS os menores tempos de quebra foram conseguidos com as maiores concentrações de ácido. Os menores tempos de quebra foram conseguidos com as menores concentrações de surfactante.

A extração não se mostrou eficiente para As apresentando baixos percentuais de extração tanto para  $\text{HCl}$  (< 40%) quanto para  $\text{HNO}_3$  (< 60%), o SDS foi o surfactante que apresentou os menores percentuais de extração.

Na comparação com os resultados das quatro amostras para todos os analitos a concentração nas amostras dos óleos usados foram superiores em relação às concentrações encontradas nas amostras dos óleos novos exceto, para arsênio e vanádio que nas quatro amostras apresentaram concentrações menores que os LQs da metodologia proposta.

A grande vantagem do procedimento proposto é o fato das medições serem feitas em meio aquoso, diminuindo enormemente as interferências de fundo observadas na técnica de GF AAS.

## **8. CONCLUSÃO GERAL**

De acordo com os resultados obtidos, pode-se constatar a viabilidade do procedimento de extração induzida por quebra de emulsão para determinação de metais em amostras de óleo, uma vez que, o método proposto apresenta algumas vantagens, tais como simplicidade e rapidez, outra vantagem do procedimento é o baixo custo, já que a determinação dos analitos é feita com curvas analíticas aquosas não sendo necessário o uso de padrões organometálicos que são bem mais caros que os padrões inorgânicos.

O método mostrou ser eficiente nas determinações de diferentes amostras de óleo por diferentes técnicas analíticas.

A grande vantagem do método é a possibilidade de pré-concentração da amostra e a calibração feita com soluções aquosas diminuindo enormemente as interferências observadas nas técnicas utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 15553: 2008. *Produtos derivados de óleos e gorduras — Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos — Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)*. ABNT, **2008**.
- ABNT NBR 15554: 2008. *Produtos derivados de óleos e gorduras — Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos — Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica*. ABNT, **2008**.
- ABNT NBR 15555: 2008. *Produtos derivados de óleos e gorduras — Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos — Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica*. ABNT, **2008**.
- ABNT NBR 15556: 2008. *Produtos derivados de óleos e gorduras — Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos — Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica*. ABNT, **2008**.
- Al-Swaiden, H. M.; *Talanta*; **1996**, 43, 1313.

- Annual Book of ASTM Standards, D5863 - Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **1995**, 14.02, 1144-1148.
- Antos G. J.; Aitani A. M.; Parrera J. M.; Dekker M.; Catalytic Nafta Reforming, *Science and Technology*, New York, **1995**.
- Ansari, R.; Kazi, T. G.; Jamali, M. K.; Arain, M. B.; Wagan, M. D.; Jalbani, N.; Afridi, H. I.; Shah, A. Q.; *Food Chemistry*. **2009**, 115, 318.
- Anselmi, A.; Tittarelli, P.; Katskov, D.A.; *Spectrochim. Acta Part B*, **2002**, 57, 403.
- Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; *Analyst*, **2000**, 125, 1673.
- Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 15, **2000**, 1389.
- Aucélio, R. Q.; Souza, R. M.; Campos, R. C.; Miekeley, N.; Silveira, C. L. P.; *Spectrochim. Acta B*, **2007**, 62, 952.
- Beauchemin, D.; *Anal Chem*, **2010**, 81, 4653.
- Becher, P.; *Emulsions: Theory and Practice*. 2. ed. New York: Reinhold, **1965**.
- Becker, J. S.; Dietze, H. J.; *Spectrochim Acta Part B*, **1998**, 53, 1475.

- Bettinelli, M; Spezia, S.; Baroni, U.; Bizzarri, G.; *J Anal At Spectrom*, **1995**, 10, 555.
- Bezerra, M. A. Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama. *Dissertação de Mestrado, UFBA*. Salvador, **2003**.
- Borges, B.; Rondon, M.; Sereno, O.; Asuaje, J.; *Energy Fuels*, **2009**, 23, 1568.
- Braun, S.; L. G. Appel; Schmal, M.; *Quim. Nova*, **2003**, 27, 472.
- Bressani, F. A.; Silva, H. O.; Nóbrega, J. A.; Costa, L. M.; Nogueira, A. R. A.; *Quim. Nova*, **2006**, 29, 1210.
- Brandão, G. P.; Campos, R. C.; Luna, A. S.; Castro, E. V. R.; Jesus, H. C.; *Anal Bioanal Chem*, **2006**, 385, 562.
- Brum, D. M.; Cassella, R. J.; Pereira Netto, A. D., *Talanta*. **2008**, 74, 1392.
- Burguera, J. L.; Avila Gómez, R. M.; Burguera, M.; Salager, R. A.; Bracho, C. L.; Burguera-Pascu, M.; Burguera-Pascu, C.; Brunetto, R.; Gallignani, M.; Peña, Y, P.; *Talanta*. **2003**, 61, 353.
- Burguera, J. L.; Salager, R. A.; Burguera, M.; Salager, J. L.; Rondon, C.; Carrero, P.; Gallignani, M.; Brunetto, M. R.; Briceño, M.; *J. Anal. At. Spectrom*. **2000**, 15, 549.

- BS EN 14538:2002. *Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP OES)*. CEN, **2002**.
- BS EN 14108:2003. *Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry*. CEN, **2003**.
- BS EN 14109:2003. *Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry*. CEN, **2003**.
- Campos, R.C.; Santos, H. R.; Grinberg, P.; *Spectrochimica Acta Part B*. **2002**, 57,15.
- Capelo, J.L.; Maduro, C.; Vilhena, C.; *Ultrason. Sonochem.* **2005**, 12, 225.
- Cardarelli, E.; Cifani, M.; Mecozzi, M.; Sechi, G.; *Talanta*, **2004**, 33, 279.
- Cassella, R.J.; Barbosa B.A.R.S; Santelli R.E.; Rangel, A.T.; *Anal Bioanal Chem*, **2004**, 379, 66.
- Cassella, R. J.; Brum, D. M.; Lima, C. F.; Fonseca, T. C. O.; *Fuel (Guildford)*, **2011**, 90, 1215.
- Cassella, R.J.; Brum, D. M.; Lima, C.F.; Fonseca, T.C.O *Fuel Processing Technology*, **2011**, 92, 933.

- Cassella, R. J.; Brum, D. M.; Lima, C. F.; Robaina, N. F.; Fonseca, T. C.O.; *Spectrochimica Acta. Part B*, **2011**.
- Castro, M. T. P. O.; Baccan, N. *Talanta*. **2005**, 65, 1264.
- Caumette, G; Lienemann, C. P.; Merdrignac, I.; Paucot, H.; Bouyssiére, B.; Lobinski, R.; *Talanta*, **2009**, 80, 1039.
- Collins, G.E.; Morris, R.E.; Wei, J.F.; Smith, M.; Hammond, M.H.; Michelet, V.; Winkler, J.D.; Serino, Guo, P.M.Y.; *Energy Fuels* **2002**, 16, 1054.
- Damin, I.C.F.; Dessuy, M. B.; Castilhos, T. S.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Katskov, D. A.; *Spectrochimica Acta Part B*. **2009**, 64, 530.
- Danielsson, I.; Lindman, B. The definition of microemulsion. *Colloids and Surfaces*. **1981**, 3, 391.
- Dantas, T. N. C.; Neto, A. A. D.; Moura, M. C. P. A., Neto, E. L. B.; Forte, K. R.; Leite, R. H. L.; *Water Research*. **2003**, 37, 2709.
- Dias, F. S.; Santos, W. N. L.; Costa, A. C. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Ferreira, S. L. C.; *Microchim. Acta*. **2007**, 158, 321.
- Doehlert, D. H.; *Appl. Stat.* **1970**, 19, 231.
- Doyle, A.; Tristão, M.L.B.; Felcman, J.; *Fuel*, **2006**, 85, 2195.

- Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Curtius, A. J.; *Anal Chim Acta*, **1999**, 379, 175.
- Duyck, C.; Miekeley, N; Silveira, C. L. P.; Szatmari, P.; *Spectrochim Acta Part B*, **2002**, 57, 1979.
- Edlund, M., Visser, H.; Heitland, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 232.
- Falahi-Ardakani A.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1984**, 8, 152.
- Ferreira, S. L. C.; Santos, H. C.; Fernandes, M. S.; Carvalho, M. S. *J.Anal. At. Spectrom.*, **2002**, 17, 115.
- Ferreira, S. L. C.; Santos, W. N. L.; Quintella, C. M.; Neto, B. B.; Bosquesendra, J. M.; *Talanta*, **2004**, 63, 1061.
- Flores, E. M. M., Barin, J. S.; Paniz, J. N. G.; Medeiros, J. A.; Knapp, G.; *Anal Chem*, **2004**, 76, 3525.
- García-Campaña, A. M.; Cuadros-Rodríguez, L.; Lupiañez-González, A.; Alés-Barrero, F.; Román-Ceba, M.; *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 348, 237.
- Hearn, R.; Berglund, M.; Ostermann, M.; Pusticek, N.; Taylor, P.; *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 532, 55.
- Hellal, F.; Dachraoui, M.; *Talanta*. **2004**, 63, 1089.
- Heumann, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem*, **2004**, 378, 318.
- Huang, S. J., Jiang, S. J., *J. Anal. Atom. Spectrom*, 2001, 16, 664-668.

- Jesus, A.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; *Talanta* **2008**, 74, 1378.
- Kalitchin Z.D.; Boneva M.I.; Ivanov S.K.; Georgiev P.T.; Tanielyan S.K. S; *Proceedings of the International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*, Rotterdam, 5th October **1994**.
- Korn, M. G. A., Santos D.S.S.; Welz, B., Vale, V.G.R.; Teixeira, A.P.; Lima, D.C.; Ferreira S.L.C.; *Talanta* **2007**, 73, 1.
- Lord, C.J. *Analytical Chemistry*, **1991**, 63, 1594.
- Luz, R. C. S.; Silva, L. M. S.; Lopes, G. S.; Marques, A. B.; Marques, E. P.; *Revista Analytica*, **2003**, 7, 48.
- Lyra, F. H.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Pessoa, H. M.; Castro, E. V. R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 1262.
- Maryutina, T. A.; Soin, A. V.; *Anal. Chem.*, **2009**, 81, 5896.
- Meeravali, N. N.; Kumar, S. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16, 527.
- Miller, J.N.; Miller, J.C.; *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd ed., Ellis Horwood PTR Prentice Hall, Chichester, UK, **1993**.
- Minadeo, R. *Petróleo, a maior indústria do mundo*. Rio de Janeiro: Thex Editora, **2002**.

- Murillo, M.; Chirinos, J.; *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. **1994**, 9, 237.
- Murillo, M.; Benzo, Z.; Marcano, E.; Gomez, C.; Garaboto, A.; Marin, C.; *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. **1999**, 14, 815.
- Oliveira, A.P.; Gomes Neto, J.A.; Ferreira, M.M.C.; *Eclet. Quim.*, **2006**, 31, 7.
- Oliveira, A. P.; Moraes, M.; Gomes Neto, J. A.; Lima, E. C.; *At. Spectrosc.* **2002**, 23, 39.
- Oliveira, A. G.; Scarpa, M. V.; Correa, M. A.; Cera, L. F. R.; Formariz, T. P.; *Química Nova*, **2004**, 27, 131.
- Oliveira, A. P.; Villa, R. D.; Antunes, K. C. P.; Magalhães, A. Silva, E. C.; *Fuel*, **2009**, 88, 764.
- 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.; *Microchem. J.*; **2010**, 96, 4.
- Pelizzetti, E.; Pramauro, E.; *Analytica Chimica Acta*. **1985**; 169, 1.
- Polvillo, M. M.; Albi, T.; Guinda, A.; *JAOCS*. **1994**, 71, 347.
- Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 13, 7.

- Priego-Capote, F.; Luque de Castro, M.D.; *Trends Anal. Chem.* **2004**, 22, 644.
- Reyes, M. N. M.; Campos, R. C. *Spectrochimica Acta Part B.* **2005**, 60, 615.
- Richter, R. C.; Link, D.; Kingston, H. M.; *Anal Chem*, **2001**, 73, 30.
- Robaina, N. F.; Soriano, S.; Cassella, R. J.;, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 167, 653.
- Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Padilha, C. C.F.; Padilha, P. M.; *Fuel.* **2005**, 84, 305.
- Salager, J. L.; *Formulacion HLB, PIT, R de Winsor.* 2. ed. Mérida: Universidad de Los Andes, **1998**.
- Saint'Pierre T. D.; Dias L. F.; Maia S. M.; Curtius A. J.; *Spectrochim. Acta Part B*, **2004**, 59, 551.
- Saint'Pierre, T. S.; Dias, L. F.; Pozebon, D.; Aucelio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B.; *Spectrochimica Acta,Part B.*, **2002**, 12, 1991.
- Saint'Pierre, T. S.; Maranhão, T. A.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *Spectrochimica Acta,Part B.* **2005**, 60, 605.
- Sant'Ana, F. W.; Santelli, R. E.; Cassella, A. R.; Cassella, R. J.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 149, 67.

- Santos, E. J.; Herrmann, A. B.; Chaves, E. S.; Vechiatto, W. W. D.; Schoemberger, A. C.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 1300.
- Scheepers, P. T. J.; Bos, R. P.; *International Archives of Occupational and Environmental Health* **1992**, 64, 149.
- Silva, E. L.; Budziak, D.; Carasek, E.; *Anal. Lett.* **2004**, 37 1909.
- Silva, I. A.; Campos, R. C.; Curtius, A. J.; Sella, S. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, 8, 749.
- Silveira, E. L. C.; Coelho, R. C.; Neto, J. M. M.; Moura, C. V. R.; Moura, E. M.; *Quim. Nova*, **2010**, 33, 1863.
- Soriano, S.; Pereira Netto, A. D.; Cassella, R. J.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 387, 1113.
- Souza, R. M.; Leocádio, L. G.; Silveira, C. L. P.; *Anal. Lett.* **2008**, 41, 1615.
- Souza, R. M.; Mathias, B. M.; Scarminio, I. S.; Silveira, C. L. P.; Aucélio, R. Q.; *Microchimica Acta*, **2006**, 153, 219.
- Souza, R. M.; Saraceno, A. L.; Duyck, C.; Silveira, C. L. P.; Aucélio, R. Q.; *Microchem J*; **2007**, 87, 99.
- Turunen M.; Peraniemi S.; Ahlgren M.; Westerholm H.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, 311 85.

- Trindade, J.M; Marques, A.L.; Lopes, G.S.; Marques, E.P.; Zhang, J.; *Fuel*, **2006**, 85, 2155.
- Universal Oil Products Company (UOP), UOP Method 391-91.
- Vale M.G.R.; Damin I.C.F; Klassen A.; Silva M.M.; Welz B.; Silva A.F.; Lepri F.G.; Borges D.L.G.; Heitmann U.; *Microchem. J.* **2004**, 77, 131.
- Vieira, M. A.; Oliveira, L. C. C.; Gonçalves, R. A.; Souza, V.; Campos, R. C. C.; *Energy Fuels*. **2009**, 23, 5942.
- Wondimu, T.; Goessler, W.; Irgolic, K. J.; *Fresenius J Anal Chem*, **2000**, 367, 35.
- Woods, G. D.; Fryer, F. I.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 389, 753.
- Zeiner, M.; Steffan, I.; Cindric, I. J.; *Microchemical Journal*. **2005**, 81, 171.