

Priscila de Oliveira Vicentino

# Extracción inducida por ruptura de microemulsión: una nueva estrategia para la determinación de metales traza en muestras de aceites combustibles

Departamento  
Química Analítica

Director/es  
Resano Ezcaray, Martín  
Jorgensen Cassella, Ricardo

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

EXTRACCIÓN INDUCIDA POR RUPTURA DE  
MICROEMULSIÓN: UNA NUEVA ESTRATEGIA  
PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA  
EN MUESTRAS DE ACEITES COMBUSTIBLES

Autor

Priscila de Oliveira Vicentino

Director/es

Resano Ezcaray, Martín  
Jorgensen Cassella, Ricardo

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Química Analítica

2019



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA ANALÍTICA EN QUÍMICA

PRISCILA DE OLIVEIRA VICENTINO

**EXTRACCIÓN INDUCIDA POR RUPTURA DE MICROEMULSIÓN: UNA NUEVA  
ESTRATEGIA PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA EN  
MUESTRAS DE ACEITES COMBUSTIBLES**

Zaragoza, 2019

PRISCILA DE OLIVEIRA VICENTINO

EXTRACCIÓN INDUCIDA POR RUPTURA DE MICROEMULSIÓN: UNA NUEVA  
ESTRATEGIA PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA EN MUESTRAS  
DE ACEITES COMBUSTIBLES

Tesis Doctoral presentada al Programa de Postgrado en Química de la Universidad Federal Fluminense (Brasil) en régimen de cotutela con el Programa de Doctorado en Ciencia Analítica en Química de la Universidad de Zaragoza (España) como requisito parcial para la obtención del Título de Doctor en Química.

Directores: Dr. RICARDO JORGENSEN CASSELLA  
Dr. MARTÍN RESANO EZCARAY

Zaragoza, 2019

## **RESUMEN**

La demanda de la producción de combustibles ha aumentado considerablemente, tanto por parte de la población, debido al cambio en el patrón de consumo de las grandes ciudades, como por la demanda de la industria del petróleo/petroquímica. El alto consumo de combustibles conlleva graves riesgos para la salud humana y para el medio ambiente. Los elementos tóxicos presentes en los combustibles representan una importante fuente de contaminación, principalmente en las grandes ciudades y en las proximidades de las carreteras, incluso en bajas concentraciones, debido precisamente a que el consumo de combustibles es elevado. La industria del petróleo/petroquímica se está volviendo cada vez más consciente de la importancia de realizar el control de la presencia de metales en la materia prima y en los productos finales, teniendo en cuenta que el contenido de estos elementos afecta la calidad del proceso de producción, y consecuentemente, de los productos. Las metodologías analíticas desarrolladas para la determinación de metales en muestras de combustibles líquidos, como la gasolina y el diesel, deben ser simples, rápidas, sensibles, selectivas y de bajo costo, para ser fácilmente empleadas en procedimientos de rutina. Sin embargo, existen numerosos problemas para realizar la determinación de oligoelementos en este tipo de muestras debido a su alta complejidad (naturaleza orgánica de la matriz), volatilidad (la matriz puede vaporizarse durante los diferentes ciclos analíticos, variando así la concentración del analito), su inflamabilidad y su inmiscibilidad con el agua. Así, para la determinación de metales traza en ese tipo de matriz utilizando técnicas espectrométricas, es necesaria una atención especial en relación a los procedimientos de preparación de muestra y al modo de introducción de la muestra en los instrumentos. Con objeto de eludir las muchas desventajas presentadas en el análisis directo de muestras orgánicas por técnicas espectrométricas, se presenta como alternativa el uso de procedimientos analíticos de preparación de muestras, que posibiliten el empleo de una calibración simple y eficiente y la minimización de interferencias. Entre los métodos descritos en la literatura, los más comúnmente empleados en muestras de aceites combustibles son: la disolución/digestión, la dilución con disolventes orgánicos, la conversión de las muestras en emulsiones o microemulsiones y la extracción del analito. A pesar de presentar buenos resultados, estos procedimientos poseen algunas limitaciones y desventajas, como la necesidad del empleo de

condiciones extremas, el uso de solventes de mayor toxicidad, la elevada dilución de la muestra, y la dificultad de realizar la calibración con patrones acuosos, entre otras. En vista de los desafíos asociados con la preparación de muestras de combustibles líquidos, el actual estudio intenta solucionar los problemas de determinación de iones metálicos a nivel de traza, las interferencias de la matriz y las limitaciones del análisis directo debido a las propiedades físicas de las muestras, desarrollando y empleando un nuevo método para el tratamiento de las muestras: la extracción inducida por ruptura de microemulsión, empleando diferentes técnicas espectrométricas. El proceso se basa en la formación de una microemulsión regular mediante la mezcla de una muestra orgánica con una solución extractora acuosa ácida y un dispersante (alcohol de cadena corta). Después de la formación de la microemulsión, se inicia el proceso de extracción por la acción de la solución ácida, que promueve la transferencia de los metales de la fase orgánica a la fase acuosa/alcohólica dispersa en forma de microgotas. Finalmente, se añade un volumen determinado de agente desestabilizante (solución acuosa) a la microemulsión para promover su ruptura, llevando así a la formación de dos fases distintas: (i) una fase orgánica superior, conteniendo la muestra orgánica residual y (ii) una fase acuosa/alcohólica inferior, conteniendo la solución ácida, los metales extraídos y el alcohol añadido. La fase inferior (extracto) se recoge y se utiliza para cuantificar los analitos mediante diferentes técnicas analíticas. El trabajo aquí descrito se dividió en cuatro capítulos, y en todos se empleó el método propuesto en el tratamiento de las muestras, y los extractos obtenidos fueron analizados. Se evaluaron todos los parámetros que podrían influir en la eficiencia de la extracción, como la proporción entre los constituyentes de la microemulsión (muestra, solución acuosa ácida y dispersante), la naturaleza del dispersante (etanol, 1-propanol, 2-propanol, isopropanol), la naturaleza (HCl, HNO<sub>3</sub>) y concentración de la solución acuosa ácida, el tiempo necesario de agitación horizontal de la microemulsión y la naturaleza y el volumen de la solución acuosa añadida para inducir la ruptura de la microemulsión. El proceso de optimización fue realizado de forma univariante en los tres primeros capítulos y de forma multivariante, empleando una planificación Doehlert, en el cuarto capítulo. Además, a fin de obtener una mayor sensibilidad, se evaluaron y optimizaron los parámetros instrumentales y la estrategia de calibración para cada técnica analítica empleada. Como hasta la fecha no existe ningún material de referencia certificado disponible de muestras orgánicas combustibles, como la



gasolina y el diesel, la evaluación de la exactitud del método propuesto se realizó mediante la aplicación de pruebas de recuperación y mediante la comparación de los resultados obtenidos por diferentes técnicas analíticas. El método propuesto fue aplicado con éxito para la determinación de Hg en muestras de gasolina brasileña por CV AAS, de Mg, Mn y Zn en muestras de gasolina brasileña por F AAS, de Cd, Mn, Pb y Sb en muestras de gasolina española (libre de etanol) por inyección segmentada en ICP-MS y Cu, Ni y Pb en muestras de diesel por GF AAS. El método se mostró extremadamente simple y rápido, y presentó diversas ventajas frente a los métodos que son comúnmente empleados en el tratamiento de este tipo de muestras. Se aplicó con éxito en diferentes muestras, permitiendo la determinación de los analitos por diferentes técnicas espectrométricas.

## **CONCLUSIONES**

Este trabajo fue dividido en cuatro capítulos, y en todos se empleó el método propuesto, la extracción inducida por ruptura de microemulsión (EIMB), para el tratamiento de las muestras. En el primer capítulo se realizó un estudio modelo para la extracción de Hg a partir de muestras de gasolina brasileña empleando la EIMB. El analito se determinó en los extractos por CV AAS. El procedimiento de extracción fue evaluado y optimizado de forma univariante, a fin de alcanzar la mayor eficiencia de extracción, y las condiciones del sistema de generación de vapor frío acoplado al espectrómetro también fueron optimizadas. En estas condiciones, el límite de detección del método fue de  $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$  y el límite de cuantificación fue de  $2,9 \mu\text{g L}^{-1}$ . La precisión fue estimada a partir de diez determinaciones independientes en un extracto obtenido a partir de la aplicación de la EIMB en una muestra fortificada con  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg, añadido como patrón organometálico. La precisión observada para el método bajo estas condiciones fue de 4,8%. Se analizaron seis muestras de gasolina brasileña y la recuperación obtenida fue en el rango de 88 - 109%.

En el segundo capítulo, el método propuesto fue aplicado en muestras de gasolina brasileña para la determinación de Mg, Mn y Zn por F AAS. De la misma forma, el procedimiento de extracción fue evaluado y optimizado de forma univariante, y las condiciones instrumentales, como la tasa de flujo de aspiración de la muestra y la estrategia de calibración fueron evaluadas, a fin de alcanzar la máxima sensibilidad. En las condiciones optimizadas, el método presentó límite de detección para Mg, Mn y Zn de  $0,02$ ,  $0,03$  y  $0,03 \mu\text{g mL}^{-1}$ , respectivamente, mientras que el límite de cuantificación fue de  $0,05$ ,  $0,10$  y  $0,09 \mu\text{g mL}^{-1}$ , respectivamente. La precisión del método desarrollado fue estimada y los RSD observados para Mg, Mn y Zn fueron de 2,8%, 6,7% y 8,1%, respectivamente. El método se aplicó en cinco muestras de gasolina, y fue posible cuantificar Mn y Zn en todas las muestras analizadas, mientras que el Mg sólo se cuantificó en una ( $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). La concentración de Mn en las muestras varió de  $0,11$  a  $0,17 \mu\text{g mL}^{-1}$  y la de Zn varió de  $0,22$  a  $0,46 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Se realizó una prueba de recuperación de los analitos en las muestras, y los resultados obtenidos indicaron que el método propuesto fue realmente capaz de extraer los metales de las muestras, permitiendo así su medición en los extractos obtenidos. Para el Zn, los porcentajes de recuperación se situaron en el rango de 100 al 110%, mientras que para el Mg y el Mn, los

porcentajes de recuperación en encontraron en los rangos de 100 al 115% y 90 al 120%, respectivamente.

El tercer capítulo presenta un método simple y eficiente para la determinación simultánea de Cd, Mn, Pb y Sb en niveles de traza en muestras de gasolina española por inyección de flujo segmentado en ICP-MS, empleando la EIMB como el método de preparación de las muestras. Se evaluaron las condiciones de extracción, los parámetros instrumentales y la estrategia de calibración. El método presentó límites de detección de 0,03 (Cd), 0,49 (Mn), 0,07 (Pb) y 0,02 (Sb), todos en  $\mu\text{g L}^{-1}$ , en relación a la concentración de analitos en la muestra. La precisión del método fue evaluada por el análisis de muestras enriquecidas, y se obtuvieron recuperaciones en el rango del 96% al 114% para los analitos. La metodología desarrollada fue aplicada con éxito en la determinación de estos metales en cinco muestras comerciales de gasolina española.

Después de la aplicación con éxito de la metodología propuesta en la extracción y determinación de metales en muestras de gasolina, el cuarto capítulo buscó emplear la nueva metodología en otro tipo de muestra combustible, el diesel. El método propuesto fue aplicado en muestras de diesel combustible para la determinación de Cu, Ni y Pb por GF AAS. El procedimiento de extracción fue optimizado de forma multivariada empleando una planificación Doehlert. Después de la optimización del procedimiento y de los parámetros instrumentales, el método presentó límite de cuantificación de 1,03, 1,54 y 3,66  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, para Cu, Ni y Pb. El método fue aplicado con éxito en siete muestras de diesel, siendo posible la cuantificación de los metales. La concentración de Cu en las muestras varió de 5 a 567  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ , la de Ni de 2,3 a 5,6  $\mu\text{g Kg}^{-1}$  y la de Pb de 7,8 a 34  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ . Se realizó una prueba comparativa para evaluar la eficiencia del método de extracción propuesto. Las muestras fueron diluidas en disolvente orgánico (mezcla de xileno y aceite base mineral, 1:1) y fueron analizadas directamente por ICP-MS. Los resultados obtenidos fueron comparados por la aplicación de un test t-pareado (al nivel de confianza de 95%), y se mostraron estadísticamente iguales, evidenciando con eso la aplicabilidad del método propuesto.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la realización de este trabajo, fue posible constatar la viabilidad y la aplicabilidad de la metodología propuesta. La extracción inducida por ruptura de microemulsión fue aplicada con éxito en el tratamiento de muestras de gasolina y de diesel, posibilitando la determinación de

diversos metales (Cd, Cu, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb y Zn) en los extractos, y en consecuencia, en las muestras por diferentes técnicas espectrométricas (CV AAS, F AAS, ICP-MS y GV AAS).

El método se mostró extremadamente simple y rápido, y por tratarse de una microemulsión regular, es decir, una microemulsión agua en aceite (A/O), la fase acuosa está presente en menor volumen, uniendo la extracción de los analitos a su pre-concentración. Además, el procedimiento propuesto presenta numerosas ventajas sobre los métodos empleados regularmente para la determinación de metales en muestras de aceites combustibles, como: (i) la formación espontánea de la microemulsión, no siendo necesaria una agitación vigorosa; (ii) la mayor estabilidad de la microemulsión frente a las emulsiones, posibilitando una mayor interacción entre las fases orgánica y acuosa, pudiendo resultar en una mayor eficiencia de extracción; (iii) la posibilidad de formación del sistema microemulsado en muestras con alto contenido de alcohol, como las gasolinas comerciales brasileñas, a diferencia de las emulsiones que necesitan condiciones específicas para su formación en ese tipo de muestra; (iv) la no necesidad de destrucción de la materia orgánica de la muestra, que generalmente se realiza bajo condiciones extremas; (v) el no empleo de disolventes orgánicos de mayor toxicidad, como el hexano, xileno, entre otros, que se emplean como diluyentes; (vi) la capacidad de promover la transferencia de los metales de la fase orgánica a la fase acuosa/alcohólica, simplificando la matriz; (vii) la posibilidad de calibración con patrones acuosos, con la comodidad y facilidad que ello supone.

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DOUTORADO EM QUÍMICA

PRISCILA DE OLIVEIRA VICENTINO

**EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO: UMA NOVA  
ESTRATÉGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM AMOSTRAS  
DE ÓLEOS COMBUSTÍVEIS**

NITERÓI - RJ  
2019

PRISCILA DE OLIVEIRA VICENTINO

EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO: UMA NOVA  
ESTRATÉGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM AMOSTRAS DE  
ÓLEOS COMBUSTÍVEIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense (Brasil) em regime de cotutela com o Programa de Doutorado em Ciência Analítica em Química da Universidade de Zaragoza (Espanha) como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientadores: Prof. Dr. RICARDO JORGENSEN CASSELLA  
Prof. Dr. MARTÍN RESANO EZCARAY

Niterói - RJ  
2019

Aos meus pais, Shirlei e Elias, por todo amor, carinho, dedicação e incentivo, e por SEMPRE acreditarem em mim e nos meus sonhos. Amo muito vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Senhor Deus por sua graça, amor e misericórdia. “Porque Dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente.” (Romanos 11.36)

Aos meus pais, Elias e Shirlei, por estarem comigo em todos os momentos, por me incentivarem e por acreditarem em mim e nos meus sonhos.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Ricardo Jorgensen Cassella e Prof. Dr. Martín Resano Ezcaray, por acreditarem em meu potencial, pela confiança em mim depositada e pelos valiosos ensinamentos.

Aos meus irmãos, Patrícia e Philipe, a minha cunhada Nayane e meu sobrinho Pietro, por todos os momentos de alegria e risos que me ajudaram a superar os maus momentos, e pela ajuda, paciência, apoio e incentivo de sempre.

As minhas avós Ignez e Jorgina e ao meu avô Joel, por todas as orações e incentivo.

A todos os alunos, ex-alunos e professores do Laboratório de Espectroanalítica Aplicada (LESPA), por todos esses anos de amizade e companheirismo, e pelas conversas sempre enriquecedoras, que tornaram esse tempo de aprendizado e trabalho leve e prazeroso.

Aos marcianos, membros do Laboratório de *Métodos Rápidos de Análisis con Técnicas Espectroscópicas (MARTE)* da Universidade de Zaragoza, em especial, aos alunos Diego, Raquel, Raul e Sharay, por me receberem de braços abertos, por toda ajuda, pela amizade e por todos os momentos que passamos juntos, e as professoras Esperanza e Maite, pela disponibilidade, amizade e ensinamentos.

As secretárias do Departamento de Química Analítica da Universidade de Zaragoza, Rosa e Pilar, por todo carinho e ajuda no processo de cotutela.

A Prof. Dra. Gemma Cepriá (em memória) do Departamento de Química Analítica da Universidade de Zaragoza, por toda ajuda, pela amizade e pelas palavras de incentivo. Jamais a esquecerei.

A Prof. Dra. Tatiana Saint’Pierre e ao aluno Rafael Rocha do Labspectro do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC – Rio) pela disponibilidade e ajuda na realização das análises das amostras de óleo diesel diluídas em solventes orgânicos por ICP-MS.

Aos Programas de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense, em especial aos professores do Departamento de Química Analítica e a



secretária Fernanda, e ao de Doutorado em Ciência Analítica em Química da Universidade de Zaragoza.

A CAPES pelo apoio financeiro, em especial pela bolsa concedida através do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (Processo número 88881.135515/2016-1), que possibilitou a minha ida para a Espanha, e consequentemente, a obtenção da minha cotutela.

Ao CNPq, FAPERJ e CTQ2015-64684-P (MINECO / FEDER) do Governo de Aragão (Grupo E43 17R, Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, Construindo Europa desde Aragão).

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que este sonho pudesse estar sendo realizado, os meus mais sinceros agradecimentos.

*“Planeje fazer coisas tão grandes que,  
se Deus não intervir, você não terá sucesso.”  
(John Edmund Haggar)*



2.4.1.3. <i>Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite</i> .....	64
2.4.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado .....	66
2.5. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS .....	67
<b>3. OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>69</b>
<b>4. EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO</b> .....	<b>70</b>
4.1. MICROEMULSÕES .....	71
4.1.1. Formação da microemulsão .....	72
4.1.1.1. <i>Microemulsões com surfactantes não-iônicos</i> .....	74
4.1.1.2. <i>Microemulsões livres de surfactantes</i> .....	75
4.2. QUEBRA DA MICROEMULSÃO .....	76
<b>5. EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO: ESTUDO MODELO PARA A EXTRAÇÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE GASOLINA BRASILEIRA</b> .....	<b>78</b>
5.1. OBJETIVOS DO CAPÍTULO .....	78
5.1.1. Objetivo geral .....	78
5.1.2. Objetivos específicos .....	78
5.2. PARTE EXPERIMENTAL .....	79
5.2.1. Equipamentos .....	79
5.2.2. Reagentes e soluções .....	80
5.2.3. Descontaminação de materiais .....	80
5.2.4. Procedimento de amostragem .....	81
5.2.5. Procedimento para a extração de mercúrio a partir das amostras de gasolina comercial brasileira .....	81
5.2.6. Sistema de geração de vapor frio .....	82
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	83
5.3.1. Otimização das condições de extração .....	84
5.3.1.1. <i>Formação das microemulsões</i> .....	84
5.3.1.2. <i>Avaliação da influência da concentração do ácido clorídrico na extração</i> .....	86
5.3.1.3. <i>Influência do tempo de agitação da microemulsão na extração</i> .....	88

5.3.1.4. <i>Influência do volume de água adicionado para a quebra da microemulsão</i> .....	89
5.3.1.5. <i>Resumo das condições otimizadas para a extração de Hg</i> .....	90
5.3.2. Otimização do sistema de geração de vapor frio .....	90
5.3.2.1. <i>Influência da natureza e concentração do agente redutor</i> .....	91
5.3.2.2. <i>Influência do volume da solução redutora</i> .....	92
5.3.2.3. <i>Influência do volume do extrato na medição do Hg</i> .....	93
5.3.2.4. <i>Resumo das condições otimizadas para a medição do Hg nos extratos por CV AAS</i> .....	94
5.3.3. Avaliação da eficiência de extração .....	94
5.3.4. Avaliação da estratégia de calibração .....	97
5.3.5. Características analíticas .....	98
5.3.6. Avaliação do método .....	99
5.4. CONCLUSÕES .....	100
<b>6. EMPREGO DA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO NA DETERMINAÇÃO DE Mg, Mn E Zn EM AMOSTRAS DE GASOLINA COMERCIAL POR F AAS</b> .....	101
6.1. OBJETIVOS DO CAPÍTULO .....	101
6.1.1. Objetivo geral .....	101
6.1.2. Objetivos específicos .....	101
6.2. PARTE EXPERIMENTAL .....	102
6.2.1. Equipamentos .....	102
6.2.2. Reagentes e soluções .....	103
6.2.3. Descontaminação de materiais .....	104
6.2.4. Procedimento de amostragem .....	104
6.2.5. Procedimento para a extração de magnésio, manganês e zinco a partir das amostras de gasolina comercial brasileira .....	104
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	105
6.3.1. Otimização das condições de extração .....	105
6.3.1.1. <i>Formação das microemulsões: influência da natureza e do volume do álcool de cadeia curta empregado na dispersão</i> .....	105

6.3.1.2. Avaliação da influência da natureza e concentração do ácido empregado na extração dos metais .....	108
6.3.1.3. Influência do tempo de agitação da microemulsão na extração .....	109
6.3.1.4. Influência do volume de H <sub>2</sub> O e HNO <sub>3</sub> adicionado na quebra da microemulsão .....	110
6.3.1.5. Resumo das condições otimizadas para a extração .....	112
6.3.2. Avaliação das condições de calibração .....	112
6.3.2.1. Influência da taxa de fluxo de aspiração da amostra .....	113
6.3.2.2. Influência da natureza da solução empregada na calibração .....	116
6.3.3. Avaliação da eficiência de extração .....	120
6.3.4. Características analíticas .....	122
6.3.5. Aplicação da metodologia proposta e teste de recuperação .....	122
6.4. CONCLUSÕES .....	125
<b>7. EMPREGO DA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Cd, Mn, Pb E Sb EM AMOSTRAS DE GASOLINA AUTOMOTIVA ESPANHOLA POR INJEÇÃO DE FLUXO SEGMENTADO EM ICP-MS .....</b>	<b>126</b>
7.1. OBJETIVOS DO CAPÍTULO .....	126
7.1.1. Objetivo Geral .....	126
7.1.2. Objetivos Específicos .....	126
7.2. PARTE EXPERIMENTAL .....	127
7.2.1. Equipamentos .....	127
7.2.2. Reagentes e Soluções .....	128
7.2.3. Procedimento de Amostragem .....	129
7.2.4. Procedimento para a extração de Cd, Mn, Pb e Sb a partir das amostras de gasolina espanhola .....	129
7.2.5. Determinação dos metais por ICP-MS .....	130
7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	131
7.3.1. Otimização das condições de extração .....	131
7.3.1.1. Otimização da formação da microemulsão .....	131

7.3.1.2. <i>Influência da concentração de ácido nítrico na extração dos metais</i> .....	134
7.3.1.3. <i>Influência do volume de água adicionado para a quebra da microemulsão</i> .....	136
7.3.1.4. <i>Resumo das condições otimizadas para a extração</i> .....	137
7.3.2. Avaliação da eficiência de extração .....	137
7.3.3. Características analíticas e avaliação da estratégia de calibração do método .....	139
7.3.4. Aplicação da metodologia proposta .....	141
7.4. CONCLUSÕES .....	143
<b>8. AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO NA DETERMINAÇÃO DE Cu, Ni E Pb EM AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL POR GF AAS</b> .....	144
8.1. OBJETIVOS DO CAPÍTULO .....	144
8.1.1. Objetivo geral .....	144
8.1.2. Objetivos específicos .....	144
8.2. PARTE EXPERIMENTAL .....	145
8.2.1. Equipamentos .....	145
8.2.1.1. <i>Análise dos extratos obtidos após a extração induzida por quebra de microemulsão nas amostras de óleo diesel</i> .....	145
8.2.1.2. <i>Análise das amostras de óleo diesel diluídas em solvente orgânico</i> .....	146
8.2.2. Reagentes e soluções .....	147
8.2.2.1. <i>Análise dos extratos obtidos após a extração induzida por quebra de microemulsão nas amostras de óleo diesel</i> .....	147
8.2.2.2. <i>Análise das amostras de óleo diesel diluídas em solvente orgânico</i> .....	148
8.2.3. Descontaminação de materiais .....	148
8.2.4. Procedimento de amostragem .....	149
8.2.5. Procedimento para a extração de cobre, níquel e chumbo a partir das amostras de óleo diesel .....	149
8.2.6. Determinação dos metais por GF AAS .....	150

8.2.7. Estratégia da otimização multivariada empregada na extração de cobre, níquel e chumbo a partir das amostras de óleo diesel .....	150
<b>8.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>151</b>
8.3.1. Otimização do programa de temperatura para a determinação de Cu, Ni e Pb nos extratos por GF AAS .....	151
8.3.2. Otimização multivariada da extração induzida por quebra de microemulsão.....	154
8.3.2.1. <i>Planejamento Doehlert</i> .....	154
8.3.2.2. <i>Emprego do planejamento Doehlert na extração induzida por quebra de microemulsão</i> .....	156
8.3.2.3. <i>Determinação do ponto crítico (condições ótimas)</i> .....	157
8.3.3. Avaliação da eficiência de extração .....	163
8.3.4. Avaliação da estratégia de calibração do método e características analíticas .....	164
8.3.5. Aplicação da metodologia proposta .....	166
<b>8.4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>171</b>
<b>9. CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>172</b>
<b>10.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>174</b>
<b>11.PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS .....</b>	<b>196</b>



## ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**AEAC** – Álcool Etílico Anidro Combustível.

**ANP** - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

**CIMA** - Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool.

**CNPE** - Conselho Nacional de Política Energética.

**CS AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua. Do inglês *Continuous Source Atomic Absorption Spectrometry*.

**CV AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio. Do inglês *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*.

**CVG** - Geração química de vapor. Do inglês *Chemical Vapor Generation*.

**DRC** - Célula Dinâmica de Reação e Colisão. Do inglês *Dynamic Reaction Cell*.

**EDL** - Lâmpada de descarga sem eletrodos. Do inglês *Electrodeless Discharge Lamp*.

**EDXRF** - Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia. Do inglês *Energy-Dispersive X-ray Fluorescence*.

**EIEB** - Extração Induzida por Quebra de Emulsão. Do inglês *Extraction Induced by Emulsion Breaking*.

**EIMB** - Extração Induzida por Quebra de Microemulsão. Do inglês *Extraction Induced by Microemulsion Breaking*.

**EPA** – Agência de Proteção Ambiental. Do inglês *Environmental Protection Agency*.

**ET AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica. Do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*.

**F AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*.

**FPC** – Fator de pré-concentração.

**FS-F AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica Multielementar Sequencial com Chama. Do inglês *Sequential Multi-element Flame Atomic Absorption Spectrometry*.

**GF AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite. Do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*.

**GLP** – Gás Liquefeito de Petróleo.

**HCL** - Lâmpada de cátodo oco. Do inglês *Hollow Cathode Lamp*.

**HF-LPME** - Microextração em fase líquido - fibra oca. Do inglês *Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction*.

**HR-CS F AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua por Chama. Do inglês *High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*.

**ICP-MS** - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado. Do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.

**ICP-OES** - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado. Do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*.

**KED** - Discriminação por energia cinética. Do inglês *Kinetic Energy Discrimination*.

**LD** – Limite de Detecção.

**LQ** – Limite de Quantificação.

**LS-F AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Linear por Chama. Do inglês *Linear Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*.

**MIP OES** - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas. Do inglês *Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry*.

**MSR** - Metodologia de Superfícies de Resposta.

**PFBA** - Analisador em fluxo-batelada com propulsão a pistão. Do inglês *Flow-Batch Analyzer with Piston Propulsion*.

**RSD** – Desvio Padrão Relativo. Do inglês *Relative Standard Deviation*.

**SPE** - Extração em Fase Sólida. Do inglês *Solid Phase Extraction*.

**STD** – Padrão. Do inglês *Standard*.

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Alguns produtos provenientes do refino do petróleo por faixa de destilação e principais aplicações.....	31
<b>Tabela 2.</b> Condições do espectrômetro de absorção atômica com chama para a determinação de Hg.....	79
<b>Tabela 3.</b> Condições experimentais empregadas no sistema de geração de vapor frio para a otimização das condições de extração.....	84
<b>Tabela 4.</b> Composições empregadas na avaliação da influência da proporção entre os volumes de amostra e n-propanol na formação da microemulsão.....	85
<b>Tabela 5.</b> Fator de pré-concentração (FPC) e sinais de absorvância para o extrato, a microemulsão e a re-microemulsificação da gasolina residual obtidos para cada amostra. Os valores são expressos como média $\pm$ desvio padrão (n=3).....	96
<b>Tabela 6.</b> Equações e coeficiente de correlação das curvas preparadas no meio dos extratos das amostras de gasolina.....	98
<b>Tabela 7.</b> Resultados obtidos no teste de recuperação aplicado às amostras de gasolina brasileira. Os valores são expressos como média $\pm$ desvio padrão (n = 3) .....	100
<b>Tabela 8.</b> Condições do espectrômetro de absorção atômica com chama para a determinação de Mg, Mn e Zn.....	102
<b>Tabela 9.</b> Composição volumétrica empregada na formação das microemulsões.....	106

- Tabela 10.** Equações e coeficientes de correlação das curvas de calibração obtidas para o Mg, Mn e Zn nas taxas de fluxo de aspiração de 4,0; 6,5 e 9,0 mL min<sup>-1</sup> no FAAS..... 115
- Tabela 11.** Equações e coeficientes de correlação das curvas de Mg preparadas pela adição de padrão inorgânico em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), em 1-propanol e no extrato simulado e pela adição de padrão organometálico em 1-propanol e no extrato simulado..... 116
- Tabela 12.** Equações e coeficientes de correlação das curvas de Mn preparadas pela adição de padrão inorgânico em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), em 1-propanol e no extrato simulado e pela adição de padrão organometálico em 1-propanol e no extrato simulado..... 117
- Tabela 13.** Equações e coeficientes de correlação das curvas de Zn preparadas pela adição de padrão inorgânico em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), em 1-propanol e no extrato simulado e pela adição de padrão organometálico em 1-propanol e no extrato simulado..... 117
- Tabela 14.** Resultados obtidos no estudo da estratégia de calibração a ser empregada na determinação dos analitos nos extratos obtidos a partir da EIMB nas amostras de gasolina por F AAS..... 119
- Tabela 15.** Resultados obtidos na análise das amostras de gasolina brasileira utilizando o método da EIMB otimizado. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 3). O valor entre parênteses representa a porcentagem de recuperação verificada em cada ensaio..... 124
- Tabela 16.** Parâmetros operacionais do ICP-MS..... 128
- Tabela 17.** Avaliação das condições de preparo das microemulsões para aplicação do procedimento da EIMB. O etanol e o 2-propanol foram testados como agentes dispersantes..... 132

- Tabela 18.** Resultados obtidos no estudo da estratégia de calibração a ser empregada na determinação dos analitos nos extratos da EIMB..... 140
- Tabela 19.** Características analíticas do método proposto para a determinação de Cd, Mn, Pb e Sb em gasolina usando a EIMB como estratégia de preparação das amostras e fluxo segmentado no ICP-MS para detecção. As curvas analíticas (1 - 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) foram preparadas usando Rh à 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  como padrão interno..... 141
- Tabela 20.** Resultados obtidos na análise das amostras e no teste de recuperação. Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3) ..... 142
- Tabela 21.** Condições operacionais empregadas na determinação de Cu, Ni e Pb por GF AAS..... 146
- Tabela 22.** Parâmetros operacionais do ICP-MS..... 147
- Tabela 23.** Programa de temperatura aplicado na determinação de Cu, Ni e Pb nos extratos por GF AAS..... 154
- Tabela 24.** Resultados obtidos nos experimentos do planejamento Doehlert para a extração de Cu, Ni e Pb a partir do óleo diesel..... 158
- Tabela 25.** Equações e coeficientes de correlação obtidos a partir das curvas de Cu, Ni e Pb preparadas pela adição de padrão inorgânico em meio de água ultrapura, n-propanol, extrato simulado e extrato real..... 165
- Tabela 26.** Características analíticas do método proposto para a determinação de Cu, Ni e Pb em óleo diesel usando a EIMB como estratégia de preparação das amostras e GF AAS para detecção..... 166

**Tabela 27.** Resultados obtidos na análise das amostras de óleo diesel por GF AAS utilizando o método da EIMB otimizado. Os resultados das concentrações dos analitos determinadas nos extratos são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3)..... 167

**Tabela 28.** Curvas analíticas típicas com padronização interna (In à 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e coeficientes de correlação para a determinação de Cu, Ni e Pb nas amostras de óleo diesel por ICP-MS..... 168

**Tabela 29.** Comparação entre as concentrações encontradas nas amostras por GF AAS e ICP-MS para os analitos em estudo. Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=3) ..... 169

**Tabela 30.** Comparação entre as concentrações encontradas nas amostras por GF AAS empregando a EIMB nas condições otimizadas e com o emprego de  $\text{HNO}_3$  à 50% (v/v) e por ICP-MS para o Cu. Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=3) ..... 171

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Etapas da extração em fase sólida: (A) condicionamento; (B) sorção; (C) lavagem; (D) eluição. (Camel, 2003) .....	45
<b>Figura 2.</b> Esquema geral do procedimento da extração induzida por quebra de emulsão. (Brum, 2011) .....	48
<b>Figura 3.</b> Esquema geral do procedimento para a extração induzida por quebra de microemulsão (EIMB).....	71
<b>Figura 4.</b> Tipos de microemulsão: (A) microemulsão óleo em água – O/A e (B) microemulsão água em óleo – A/O. (Rossi <i>et al.</i> , 2007) .....	72
<b>Figura 5.</b> Representação simplificada do processo de coalescência.....	77
<b>Figura 6.</b> Microemulsão nas condições otimizadas (A) antes e (B) após sua quebra pela adição de 0,30 mL de água ultrapura.....	82
<b>Figura 7.</b> Esquema representativo do sistema de geração de vapor frio.....	83
<b>Figura 8.</b> Influência do volume de amostra utilizado na preparação das microemulsões sobre a resposta analítica de Hg. As microemulsões foram preparadas conforme mostrado na Tabela 4.....	86
<b>Figura 9.</b> Influência da concentração de HCl na solução aquosa usada para a preparação da microemulsão sobre a resposta analítica de Hg.....	87
<b>Figura 10.</b> Efeito da variação do tempo de agitação da microemulsão antes da quebra na extração do mercúrio.....	88
<b>Figura 11.</b> Influência do volume de água ultrapura adicionado para a quebra da microemulsão.....	89

- Figura 12.** Influência da natureza e concentração do agente redutor no sinal de Hg obtido com o sistema de geração de vapor frio. Volume do extrato da amostra = 2,0 mL, volume da solução de agente redutor = 0,3 mL e vazão do gás carreador (Ar) = 300 mL min<sup>-1</sup>..... 91
- Figura 13.** Influência do volume de NaBH<sub>4</sub> 0,05% (m/v) adicionado no sinal de Hg obtido com o sistema de geração de vapor frio. Volume do extrato da amostra = 2,0 mL e vazão do gás carreador (Ar) = 300 mL min<sup>-1</sup>..... 92
- Figura 14.** Influência do volume de extrato da amostra empregado na medição do Hg. Agente redutor = solução de NaBH<sub>4</sub> 0,05% (m/v), volume de solução redutora = 0,3 mL e vazão do gás carreador (Ar) = 300 mL min<sup>-1</sup>..... 94
- Figura 15.** Perfis dos sinais analíticos de Hg obtidos para o extrato da amostra, a introdução direta da microemulsão e a re-microemulsificação da gasolina residual. A amostra S1 foi fortificada com 50 µg L<sup>-1</sup>..... 95
- Figura 16.** Curvas construídas com a adição de padrão inorgânico de Hg(II) em meio aquoso (solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>), em meio orgânico (xileno:etanol, 70:30) e em meio do extrato (amostra S1)..... 97
- Figura 17.** Influência do volume de álcool (etanol, 1-propanol e isopropanol) na extração de (A) Mg, (B) Mn e (C) Zn na gasolina brasileira por EIMB. As microemulsões foram preparadas nas condições descritas na Tabela 9 .....107
- Figura 18.** Influência da concentração da solução aquosa ácida (HCl e HNO<sub>3</sub>) na extração de Mg, Mn e Zn da gasolina brasileira pela EIMB..... 109
- Figura 19.** Efeito do tempo de agitação da microemulsão na extração de Mg, Mn e Zn da gasolina pela EIMB..... 110



- Figura 20.** Influência do volume de solução aquosa (água ultrapura e HNO<sub>3</sub> 25% (v/v)) empregada na quebra da microemulsão no procedimento da EIMB para a determinação de Mg, Mn e Zn na gasolina por F AAS..... 111
- Figura 21.** Influência da taxa de fluxo de aspiração da amostra na determinação por F AAS de (A) Mg, (B) Mn e (C) Zn empregando o procedimento da EIMB..... 114
- Figura 22.** Eficiência de extração para (A) Mg, (B) Mn e (C) Zn da gasolina brasileira empregando a EIMB e a F AAS nas condições otimizadas..... 121
- Figura 23.** Microemulsão nas condições otimizadas antes (A) e depois (B) da quebra pela adição de 0,1 mL de água ultrapura. .... 130
- Figura 24.** Volume de extrato recuperado em função da natureza do álcool empregado. As microemulsões foram preparadas conforme descrito na Tabela 17..... 133
- Figura 25.** Influência do volume de amostra empregado na preparação das microemulsões na extração de Cd, Mn, Pb e Sb. (A) Microemulsões preparadas com etanol (B) Microemulsões preparadas com 2-propanol. As microemulsões foram preparadas nas condições indicadas na Tabela 17..... 134
- Figura 26.** Influência da concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora empregada no procedimento da EIMB para extração de Cd, Mn, Pb e Sb a partir da gasolina. O volume de solução de HNO<sub>3</sub> adicionado = 0,02 mL. A quebra da microemulsão foi realizada com a adição de 0,15 mL de água ultrapura..... 135
- Figura 27.** Influência do volume de água ultrapura empregado na quebra da microemulsão na resposta analítica de Cd, Mn, Pb e Sb..... 136
- Figura 28.** Sinais analíticos obtidos para o extrato da amostra, o extrato da amostra residual e o branco (solução 70: 25: 5, etanol: água ultrapura: solução de HNO<sub>3</sub> a 7 mol L<sup>-1</sup>) para (A) Cd, (B) Mn, (C) Pb e (D) Sb. Amostra enriquecida com 10 µg L<sup>-1</sup>..... 138

- Figura 29.** Microemulsão nas condições otimizadas antes (A) e depois (B) da quebra pela adição de 0,80 mL de água ultrapura..... 150
- Figura 30.** Curvas de pirólise obtidas para Cu, Ni e Pb no extrato. Temperaturas de atomização fixadas em 2200 °C para Cu e Pb, e 2500 °C para Ni..... 152
- Figura 31.** Curvas de atomização obtidas para Cu, Ni e Pb no extrato. Temperaturas de pirólise fixadas em 1100 °C, 1400 °C e 1000 °C para Cu, Ni e Pb, respectivamente..... 153
- Figura 32.** Representação espacial de um modelo Doehlert de três variáveis. (A) cubo octaédrico apoiado em uma base triangular. (B) cubo octaédrico apoiado em uma base quadrada..... 156
- Figura 33.** Representação gráfica plana de um modelo Doehlert de três variáveis. (A) cubo octaédrico apoiado em uma base triangular (3 variáveis, sendo a primeira em 3 níveis, a segunda em 5 níveis e a terceira em 7 níveis). (B) cubo octaédrico apoiado em uma base quadrada (3 variáveis, sendo uma em 3 níveis e duas em 5 níveis) ..... 156
- Figura 34.** Representação gráfica plana dos experimentos realizados com os valores empregados para as variáveis..... 157
- Figura 35.** Representação gráfica (Gráfico de Pareto) da influência das variáveis estudadas no modelo obtido..... 159
- Figura 36.** Correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo teórico..... 160
- Figura 37.** Superfície de resposta: volume de amostra, volume de água adicionado para induzir a quebra, mantendo-se a concentração de HNO<sub>3</sub> à 13% (v/v) .....162

**Figura 38.** Superfície de resposta: volume de amostra, concentração de  $\text{HNO}_3$ , mantendo-se o volume de água adicionado para induzir a quebra em 0,70 mL..... 162

**Figura 39.** Superfície de resposta: concentração de  $\text{HNO}_3$ , volume de água adicionado para induzir a quebra, mantendo-se o volume de amostra em 4,90 mL..... 163

**Figura 40.** Eficiência de extração para Cu, Ni e Pb após o emprego da EIMB no óleo diesel (D6) e análise por GF AAS nas condições otimizadas..... 164

## RESUMO

O presente trabalho propõe uma nova estratégia para a determinação de metais traços em líquidos combustíveis, a extração induzida por quebra de microemulsão. O procedimento proposto está baseado na formação de uma microemulsão regular pela mistura da amostra orgânica com uma solução extratora aquosa ácida e um dispersante (álcool de cadeia curta). Após a formação da microemulsão, inicia-se o processo de extração pela ação da solução ácida, que promove a transferência dos metais da fase orgânica para a fase aquosa/alcoólica dispersa sob a forma de microgotículas. Posteriormente, um determinado volume de um agente desestabilizante (solução aquosa) é adicionado à microemulsão a fim de promover a sua quebra, levando assim a formação de duas fases distintas: (i) uma fase orgânica superior, contendo a amostra orgânica residual e (ii) uma fase aquosa/alcoólica inferior (extrato), contendo a solução ácida, os metais extraídos e o álcool adicionado. A fase inferior é recolhida e utilizada para quantificação dos analitos por diferentes técnicas espectrométricas. O trabalho aqui descrito se dividiu em quatro capítulos, e em todos foi empregado o método proposto no tratamento das amostras, e os extratos obtidos foram analisados. Os parâmetros que poderiam influenciar na eficiência da extração foram avaliados, tais como a proporção entre os constituintes da microemulsão (amostra, solução aquosa ácida e dispersante), a natureza do dispersante (etanol, 1-propanol, 2-propanol, isopropanol), a natureza (HCl, HNO<sub>3</sub>) e concentração da solução aquosa ácida, o tempo necessário de agitação horizontal da microemulsão e a natureza e volume da solução aquosa adicionada para induzir a quebra da microemulsão. O processo de otimização foi realizado de forma univariada nos três primeiros capítulos e de forma multivariada, empregando um planejamento Doehlert, no quarto capítulo. Além disso, a fim de obter uma maior sensibilidade, foram avaliados e otimizados os parâmetros instrumentais e a estratégia de calibração para cada técnica analítica empregada. Como atualmente não há disponível material de referência certificado de amostras combustíveis, como a gasolina e o óleo diesel, a avaliação da exatidão do método proposto foi realizada pela aplicação de testes de recuperação e pela comparação dos resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas. O método proposto foi aplicado com sucesso para a determinação de Hg em amostras de gasolina brasileira por CV AAS, de Mg, Mn e Zn em amostras de gasolina brasileira por F AAS, de Cd, Mn, Pb e Sb em amostras de gasolina espanhola (isenta de etanol) por injeção segmentada em ICP-MS e Cu, Ni e Pb em amostras de óleo diesel por GF AAS. O método mostrou-se extremamente simples e rápido, e apresentou diversas vantagens frente aos métodos comumente empregados no tratamento desse tipo de amostras. Ele foi aplicado com sucesso em diferentes amostras, possibilitando a determinação dos analitos por diferentes técnicas espectrométricas.

## **ABSTRACT**

The present work proposes a new strategy for the determination of trace metals in combustible liquids, the extraction induced by microemulsion breaking (EIMB). The proposed procedure is based on the formation of a regular microemulsion by mixing the organic sample with an acidic aqueous extractant and a dispersant (short chain alcohol). After the formation of the microemulsion, the extraction process is initiated by the action of the acid solution, which promotes the transfer of the metals from the organic phase to the dispersed aqueous / alcoholic phase in the form of microdroplets. Subsequently, a certain volume of a destabilizing agent (aqueous solution) is added to the microemulsion to promote its breakdown, generating two distinct phases: (i) an upper organic phase, containing the residual organic sample and (ii) a lower aqueous/alcoholic phase (extract), containing the acidic solution, the extracted metals and the alcohol added. The lower phase is collected and used to quantify the analytes by different spectrometric techniques. The work described here was divided into four chapters, and in all the method proposed in the treatment of the samples was used, and the extracts obtained were analyzed. All the parameters that might influence in the extraction efficiency were evaluated, such as the proportion between the constituents of the microemulsion (sample, aqueous solution and dispersant), the nature of the dispersant (ethanol, 1-propanol, 2-propanol, isopropanol), the nature (HCl, HNO<sub>3</sub>) and concentration of the acidic aqueous solution, the required time for the horizontal stirring of the microemulsion, and the nature and volume of the added aqueous solution that induces the microemulsion breakdown. Univariate optimization process was attained in the first three chapters and a multivariate approach, based on Doehlert planning, was carried out in the fourth chapter. In addition, in order to obtain the best sensitivity, the instrumental parameters and the calibration strategy were evaluated and optimized for each employed analytical technique. Up to the present date, there is no available certified reference material for fuel samples, e.g. gasoline and diesel oil, accuracy evaluation of the proposed method was performed by the application of recovery tests and the comparison of the obtained results among different analytical techniques. The proposed method was successfully applied for the determination of Hg in Brazilian gasoline samples by CV AAS, of Mg, Mn and Zn in Brazilian gasoline samples by F AAS, of Cd, Mn, Pb and Sb in Spanish gasoline samples (ethanol-free) by segmented injection in ICP-MS and Cu, Ni and Pb in diesel oil samples by GF AAS. The developed methods were remarkably fast, simple, and presented several advantages in comparison to other methods commonly used in the treatment of this type of samples. The EIMB extraction was successfully applied in different samples and allowed the determination of the analytes by different spectrometric techniques.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a necessidade de combustíveis tem aumentado consideravelmente, seja por parte da população, devido à mudança no padrão de consumo das grandes cidades, seja pela demanda da indústria do petróleo/petroquímica. O consumo mundial de combustíveis para veículos tem crescido rapidamente nos últimos 20 anos e é esperado que este crescimento continue no futuro. (Saint’Pierre *et al.*, 2004; Botto *et al.*, 1996)

Segundo os dados apresentados no Seminário de Avaliação do Mercado de Combustíveis de 2018 (Ano-Base 2017), as vendas de combustíveis no mercado brasileiro em 2017 totalizaram 136,025 bilhões de litros, o que representa um aumento de 0,4% em relação aos 135,436 bilhões de litros registrados em 2016. A comercialização de gasolina C apresentou um aumento de 2,6% em relação ao ano anterior, já a de óleo diesel, apresentou um crescimento de 0,9%. Esse aumento ocorreu devido à recuperação econômica, ao aumento da frota e ao ganho de competitividade da gasolina em relação ao etanol hidratado. (ANP, 2018)

O elevado consumo de combustíveis traz sérios riscos, tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. Elementos tóxicos em combustíveis representam uma importante fonte de poluição, principalmente nas grandes cidades e nas proximidades das estradas, mesmo em baixas concentrações, uma vez que o consumo de combustíveis é elevado. (Saint’Pierre *et al.*, 2004)

A indústria do petróleo/petroquímica está se tornando cada vez mais consciente da importância dos vestígios dos constituintes elementares dos processos que se alimentam de hidrocarbonetos, e do impacto destes

componentes nos produtos finais. Vários dos principais processos petroquímicos são afetados de diversas formas por metais em quantidades traço durante as etapas de processamento dos produtos. Por exemplo, no craqueamento sob vapor, o principal processo utilizado para a produção de etileno para polietileno, incorpora fornos e outros componentes sujeitos à corrosão por diversos elementos. (Botto *et al.*, 1996) Dessa forma, o controle da presença de metais na matéria prima e nos produtos finais é um passo importante na indústria petroquímica, tendo em vista que o teor desses elementos afeta a qualidade do processo de produção, e conseqüentemente, dos produtos. (Vale *et al.*, 2004)

Vários problemas podem ser observados devido à presença de metais traço em combustíveis líquidos. O primeiro, e talvez mais importante, está relacionado com a capacidade que os metais têm de catalisar reações de oxidação (degradação) do combustível, principalmente em compostos contendo heteroátomos como o nitrogênio, oxigênio ou enxofre e hidrocarbonetos como alcenos, indenos e hidrocarbonetos cíclicos. (Doyle *et al.*, 2006) Neste processo, há a formação de depósitos sólidos que se depositam na superfície interna dos motores causando a sua corrosão e assim afetando negativamente o desempenho, durabilidade e eficiência dos motores e do próprio combustível. (Teixeira *et al.*, 2008; Kiuru, 2002)

Também, deve-se considerar que apesar de alguns metais estarem presentes em combustíveis em concentrações traço ou ultra-traço, a queima destes combustíveis pode levar à emissão de quantidades significativas de metais para a atmosfera, tornando-se um grave problema ambiental, especialmente em regiões densamente povoadas e com grande número de veículos automotivos. Estas emissões têm um efeito ambiental adverso, contribuindo decisivamente para a diminuição da qualidade do ar, afetando, assim, a saúde das populações. (Teixeira *et al.*, 2008; Kiuru, 2002)

As metodologias analíticas desenvolvidas para a determinação de metais em amostras de combustíveis líquidos, devem ser simples, rápidas, sensíveis, seletivas e de baixo custo, a fim de serem facilmente empregadas em procedimentos de rotina, porém vários problemas estão associados com as análises desse tipo de amostra para a determinação de oligoelementos, devido à alta complexidade (natureza orgânica da matriz), volatilidade (a matriz pode

vaporizar durante os diferentes ciclos analíticos, modificando assim a concentração do analito), inflamabilidade e imiscibilidade com a água. (Alselmi *et al.*, 2002; Oliveira *et al.*, 2006) Assim, para a determinação de metais traços nesse tipo de matriz, utilizando técnicas espectrométricas, é necessária uma atenção especial em relação aos procedimentos de preparo de amostra e ao modo de introdução da amostra nos equipamentos. (Lepri *et al.*, 2011)

Neste cenário, fica evidente a importância do controle da presença de metais em combustíveis, como a gasolina e óleo diesel, pois podem afetar a estabilidade e a qualidade dos mesmos, bem como a saúde da população e o meio ambiente. Por estas razões, o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de metais nesse tipo de amostras torna-se de grande interesse ambiental e econômico. (Korn *et al.*, 2007; Brum, 2011)



## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. O PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS**

O termo petróleo surgiu do latim, onde *petra* (pedra) e *oleum* (óleo). O petróleo encontra-se em fraturas, em geral de rochas sedimentares, em estados que variam desde formas fluidas até o estado sólido. O petróleo bruto consiste de 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. Ele pode ser definido como uma mistura de ocorrência natural e que consiste, predominantemente, de diferentes tipos de hidrocarbonetos: parafinas (de 15 a 60% em massa), naftalenos (de 30 a 60% em massa), substâncias aromáticas (de 3 a 30% em massa) e asfaltenos (até 10% em massa) e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (Minadeo *et al.*, 2002). Essas classes de hidrocarbonetos apresentam características bem distintas entre si, o que reflete sobre as propriedades físicas dos petróleos, podendo estas variarem bastante de acordo com os tipos de hidrocarbonetos predominantes. (Burguera *et al.*, 2003; Minadeo *et al.*, 2002)

Através do refino do petróleo pode-se obter diversos produtos com amplas aplicações em diversos segmentos. As frações básicas de refino são aquelas obtidas pelo processo de destilação (gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, querosene, diesel, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo) e que vão servir de base na produção dos principais derivados do petróleo.

Essa grande diversidade de produtos pode ser dividida em duas classes principais, são elas: (i) os combustíveis ou energéticos de uso doméstico, industrial, automotivo e na aviação e (ii) os não-combustíveis ou não-

energéticos usados como lubrificantes, matéria-prima para petroquímica, fertilizantes, asfaltos, coque, extrato aromático, entre outros. (Minadeo *et al.*, 2002; Bizzo, 2014) Essa divisão de classes é feita pela determinação do grau de inflamabilidade e combustibilidade dos produtos, que comumente é realizado por um ensaio de ponto de fulgor. Esse ensaio se aplica a uma vasta gama de produtos, tais como: produtos de petróleo, solventes, biodiesel, óleos vegetais, tintas, resinas, entre outros. (IPT, 2014)

Na Tabela 1 são indicados como se distribuem as frações de petróleo em função da faixa de destilação durante o refino e as principais aplicações desses produtos.

Apesar da composição do petróleo variar de acordo com o poço, todos produzem análises elementares semelhantes, sendo a composição típica: carbono (de 83 a 87% em massa), hidrogênio (de 11 a 14% em massa), nitrogênio (de 0,11 a 1,7% em massa), oxigênio (de 0,1 a 2,0% em massa), enxofre (de 0,06 a 8,0% em massa) e metais (até 0,3% em massa). (Scheepers *et al.*, 1992)

Dentre os produtos provenientes do refino do petróleo, destacam-se para este trabalho os combustíveis de uso automotivo, no caso, a gasolina e o óleo diesel.

**Tabela 1.** Alguns produtos provenientes do refino do petróleo por faixa de destilação e principais aplicações.

<b>PRODUTO</b>	<b>FAIXA DE DESTILAÇÃO</b>	<b>PRINCIPAIS APLICAÇÕES</b>
<b>GLP</b>	C <sub>3</sub> e C <sub>4</sub>	Intermediário na manufatura de petroquímicos, combustível industrial ou doméstico, corte de metais, aerossóis.
<b>Nafta ou Gasolina</b>	C <sub>5</sub> a C <sub>9-12</sub> (140 – 220 °C)	Petroquímica (nafta leve). Combustível (nafta média e pesada).
<b>Querosene</b>	C <sub>10</sub> a C <sub>18</sub> (150 – 300 °C)	Abastecimento de aeronaves pesadas, iluminante.
<b>Óleo Diesel</b>	C <sub>10</sub> a C <sub>21</sub> (170 – 370 °C)	Abastecimento de veículos pesados, instalações de aquecimento de pequeno porte.
<b>Gasóleo</b>	250 – 550 °C	Combustível na metalurgia, combustível industrial leve.
<b>Óleo Combustível</b>	Produto de fundo	Combustível industrial, combustível para navios, veículo para inseticida agrícola.
<b>Asfalto</b>	Produto de fundo	Pavimentação, impermeabilização, pinturas.

### 2.1.1. A gasolina

A gasolina é um combustível constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos (normalmente contendo de 5 a 12 átomos de carbono), e em menor quantidade por produtos oxigenados, compostos de enxofre, de nitrogênio e compostos metálicos em baixas concentrações. É classificada como carburante por possuir elevada volatilidade, e apresenta-se na forma de

um líquido inflamável e de odor característico.

No Brasil, encontram-se no comércio, atualmente, vários tipos de gasolina, dentre elas temos (Silva, 2004):

- ✓ Gasolina pura (ou gasolina tipo A): é restrita à produção das refinarias de petróleo e entregue, diretamente, às companhias distribuidoras, constituindo-se basicamente, de uma mistura de naftas;
- ✓ Gasolina tipo B: é obtida pela adição do composto metil-terc-butil-éter à gasolina tipo A;
- ✓ Gasolina tipo C: é encontrada no mercado para comercialização nos postos combustíveis revendedores e é utilizada em automóveis, motos, embarcações aquáticas, etc. Ela é preparada pelas companhias distribuidoras pela adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina tipo A;
- ✓ Gasolina Premium: além de aditivos, esse tipo de combustível contém maior octanagem. Ela foi especialmente desenvolvida para usuários de carros com motores de última geração e de alta taxa de compressão, com sistemas inteligentes de injeção e ignição, projetados para ter um índice de octano acima dos padrões regulares. Ela permite aos motores de última geração atingirem todo o seu potencial, com maior economia e proteção.

Na gasolina do tipo C, o teor de AEAC é regulamentado pelo governo, através da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA) recomenda a utilização do etanol anidro em 27,5% para a gasolina comum e em 25% para a gasolina premium. (Lei nº 13033, 2014; Resolução nº 1, 2015)

Os motores fabricados no Brasil são desenvolvidos para suportar as características específicas proporcionadas pela adição de etanol anidro na gasolina. A incorporação de etanol à gasolina apresenta algumas vantagens, tais como, a limpeza das partes internas do motor, o aumento do número de

octanas, devido ao poder antidetonante do etanol, e a promoção do decréscimo do consumo de gasolina, considerado um grande poluente derivado do petróleo, uma fonte de energia não renovável. (Jones *et al.*, 1997).

Além do álcool etílico, as companhias distribuidoras costumam adicionar aditivos que conferem à gasolina algumas características adicionais (dispersantes, detergentes e anticorrosivas). Neste caso, a gasolina do tipo C passa a ser chamada de gasolina aditivada.

A gasolina aditivada é preparada pelas próprias companhias distribuidoras, que a recebem sem aditivos. Sendo que cada empresa desenvolve sua fórmula de aditivo, composto basicamente por um detergente (cuja função é promover a limpeza do tanque, em todo o sistema de alimentação e até nas válvulas de admissão do motor), um dispersante (o qual conduz os resíduos para a câmara de combustão, evitando entupimentos) e um anticorrosivo (que possui um componente inibidor de corrosão, protegendo todo o sistema). (Silva, 2004) Em resumo, a gasolina aditivada promove economia de combustível, limpeza do motor, melhor desempenho, maior proteção contra corrosão e redução na emissão de poluentes.

Em países como Espanha, França, Alemanha e Estados Unidos (Estado da Califórnia), por exemplo, o uso de gasolina aditivada é obrigatório, devido a preocupações ambientais, uma vez que o combustível aditivado reduz o nível de emissões de poluentes. (Silva, 2004)

Na Espanha, em especial, encontram-se atualmente nos postos de revenda dois tipos de gasolina, são elas (CLH, 2015):

- ✓ Gasolina 95: é constituída basicamente de uma mistura de naftas, obtida por um processo de refino mais complexo, que permite a diminuição da concentração total de enxofre;
- ✓ Gasolina 98: é obtida pela adição de compostos com característica detonante à gasolina 95, o que permite uma maior eficiência na combustão, e conseqüentemente, um maior rendimento do combustível.

### 2.1.2. O óleo diesel

O óleo diesel é um combustível constituído de uma mistura de compostos derivados do petróleo chamados de destilados médios, sendo que estes compostos se situam entre as frações mais pesadas que a gasolina e mais leves que os óleos lubrificantes. Esse combustível é proveniente do refino do petróleo e é produzido pela destilação a uma temperatura entre 170 e 370 °C. Ele 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, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. (Scheepers *et al.*, 1992; Braun *et al.*, 2003)

A composição, e conseqüentemente a qualidade do diesel comercial, varia muito devido às diferentes origens do petróleo utilizado como matéria-prima e os diferentes processos de refino. No Brasil, atualmente são comercializados dois tipos do produto, são eles (Braun *et al.*, 2003):

- ✓ Diesel B ou Interior, comercializado na cor vermelha, possuindo até 0,35% de enxofre;
  
- ✓ Diesel D ou Metropolitano, comercializado na sua cor natural, possuindo até 0,20% de enxofre.

Ambos apresentam em sua composição 10% de biodiesel. Esse teor é regulamentado pelo governo, através da ANP. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou o aumento da mistura em dezembro de 2017, antecipando em um ano, o prazo máximo determinado pela Lei nº 13263 de 2016, que dispõe sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. (Lei nº 13263, 2016)

O óleo diesel é muito utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel), e é empregado nas mais diversas aplicações, como combustível em automóveis, furgões, ônibus, caminhões, entre outros.

## 2.2. PRESENÇA DE METAIS EM PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

O controle das concentrações de metais no petróleo e em seus derivados, em especial nos combustíveis, é de fundamental importância, uma vez que a presença de íons metálicos pode afetar negativamente as características e o desempenho dos produtos. O controle de metais tóxicos é também importante porque o lançamento desses metais no meio ambiente, devido ao refino e a utilização das frações do petróleo, representa uma expressiva fonte de poluição, podendo causar sérios danos ambientais e à saúde humana. (Bettinelli *et al.*, 1994; Kumar *et al.*, 1999)

Muitos elementos metálicos ocorrem naturalmente no petróleo e em seus derivados, conseqüentemente o estudo dessas matrizes torna-se de grande interesse analítico. Os metais são encontrados na maioria dos petróleos em concentrações que vão do  $\text{ng g}^{-1}$  ao  $\mu\text{g g}^{-1}$ , apresentando-se basicamente em duas formas: (i) como compostos metalo-orgânicos, que são microconstituintes geralmente ligados às resinas sob a forma de complexos heteronucleares e (ii) como sais inorgânicos dispersos em argila ou dissolvidos na água associada ao óleo bruto (água de formação e/ou produção). (Saint'Pierre *et al.*, 2004)

Apesar da composição do petróleo variar de acordo com o poço, todos produzem análises elementares semelhantes, contendo até 0,3% em massa de metais. Logo, 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. (Vale *et al.*, 2004)

Alguns metais, como Ni e V, são componentes naturais do petróleo e, conseqüentemente, são encontrados em todos os derivados, embora na maioria das vezes em concentrações significativamente baixas. (Vale *et al.*, 2004) A presença de Ni e V nos derivados, como a gasolina e o óleo diesel, pode ser usada como uma "impressão digital", pois estes elementos estão ligados na forma de porfirinas, sendo a relação entre suas concentrações mantidas no processo de beneficiamento do petróleo, podendo então fornecer informações sobre a origem geológica do mesmo. (Musa *et al.*, 1995)

Entretanto, ambos afetam os catalisadores utilizados no processo de produção e compostos de Ni têm sido reportados como carcinogênicos e mutagênicos. (Al-Swaidan, 1993 (A); Al-Swaidan, 1993 (B); Bruhn *et al.*, 1983; Molinero *et al.*, 1998; Murillo *et al.*, 1994; Bettinelli *et al.*, 1994) Outros metais, como Cu, produzem radicais livres, agindo como catalisadores na deterioração oxidativa de olefinas presentes na gasolina e no óleo diesel, levando à formação de gomas.

Outros metais também podem ser incorporados (ao petróleo e derivados) durante as etapas de processamento do produto, através do contato com as partes metálicas dos equipamentos utilizados nas refinarias, destilação, estocagem e transporte, ou através da inclusão de aditivos organometálicos que melhoram as características dos combustíveis. (Amorim *et al.*, 2007; Kalitchin *et al.*, 1994; Sebor *et al.*, 1982) Entretanto, existe uma concentração ideal desses aditivos, pois um excesso poderia aumentar o desgaste do motor ou provocar danos ambientais e também aumento excessivo de preço do produto final, já que, na sua maioria, os aditivos têm preço elevado.

Como exemplo, temos os compostos de Pb, como o tetraetil chumbo (TEL) e o tetrametil chumbo (TML), que apresentam propriedade antidetonante. Esses compostos foram descobertos na década de 1920 e, por muitos anos, foram usados como aditivos para aumentar a octanagem da gasolina. (Polss, 1973; Kowalewska *et al.*, 1999) Por motivos ambientais, foi proibida a adição de compostos de Pb à gasolina desde 1990, a fim de reduzir o lançamento de Pb na atmosfera. Além da proibição, o surgimento de aditivos de menor custo e menos poluentes, como os compostos de Mn, fizeram com que os compostos de Pb fossem praticamente extintos no que diz respeito ao seu uso como antidetonante. (la Guardia *et al.*, 1982) O Mn é um oligoelemento natural encontrado em óleos crus, mas também é adicionado como tricarbonil metilciclopentadienil manganês (MMT) na gasolina como agente antidetonante, a fim de substituir o tetraetil chumbo devido a sua toxicidade. (Brandão *et al.*, 2008) Embora o Mn seja um elemento essencial conhecido, altos níveis desse metal estão associados a doenças como o Parkinson e o Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade (TDAH). (Butcher, 2002; EPA, 1996; Hileman, 2001) Além disso, a combustão do MMT produz óxidos de manganês, principalmente  $Mn_3O_4$ , que aumenta os níveis atmosféricos de Mn. (Swan,



1999; Ombaba *et al.*, 1994)

Apesar da adição de compostos de Pb ter sido proibida, ainda se faz o controle do teor de Pb nas gasolinas brasileiras, e a concentração máxima permitida, segundo a ANP é de 5 mg L<sup>-1</sup>. (Portaria ANP nº 309, 2001) Esse valor é concordante com o aprovado em 1998 pelo Parlamento Europeu, disposto no *European Directive 98/70*, que estabelece a mesma concentração limite para Pb e a ausência de Mn nas gasolinas comercializadas. (CLH, 2015; Anselmi *et al.*, 2002)

Além do Mn e do Pb, outros metais podem estar presentes na gasolina e no óleo diesel. Por exemplo, Fe e Zn 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. Já o Cu pode ser inserido durante o craqueamento do petróleo, ou seja, durante a etapa de refino. (Saint' Pierre *et al.*, 2004) Por sua vez, As e Sb tem sido associado ao envenenamento de catalisadores durante o processo de craqueamento de nafta e gasolina. (Nakamoto, 2000) As concentrações de elementos como Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Mg, Mo, Pb, Si, Sb e Sn em amostras de óleo podem ser um indicador de qualidade e do desgaste das partes metálicas de motores e turbinas. (Campos *et al.*, 2002)

Assim, a avaliação das quantidades de metais em petróleo e seus derivados representa o ponto de partida para o desenvolvimento de novas técnicas visando melhorar as características desses produtos, como desempenho, baixa abrasividade e baixo impacto ambiental. Estes elementos, de forma geral, estão presentes em concentrações muito baixas nos combustíveis, a não ser em caso de contaminação, requerendo, portanto, técnicas sensíveis para sua determinação. Além disso, esse tipo de amostra apresenta algumas dificuldades, relacionadas a volatilidade, viscosidade e poder de corrosão, o que impede, na maioria das vezes, o emprego de um procedimento analítico simples e eficiente.

### 2.3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS DE PREPARO DE AMOSTRAS ORGÂNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS

O tratamento de amostras consiste em submeter a amostra a um procedimento que a torne compatível com a instrumentação disponível para a análise. Essa etapa é provavelmente a mais crítica na determinação de metais em matrizes combustíveis.

Muitos inconvenientes estão relacionados com a análise de combustíveis líquidos para a determinação de metais por técnicas espectrométricas. Isto é devido, principalmente, a elevada complexidade da matriz e sua imiscibilidade com a água, bem como as dificuldades de se trabalhar com padrões orgânicos e a falta de material de referência certificado. Por esses motivos, poucos trabalhos na literatura abordam a determinação de metais em amostras de combustíveis sem qualquer tratamento prévio. (Anselmi *et al.*, 2002; Oliveira *et al.*, 2006)

Para qualquer método de análise, a estabilidade da amostra deve ser levada em consideração, porque os metais presentes em líquidos combustíveis apresentam-se em concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{ng L}^{-1}$ , e podem ser facilmente perdidos durante o processo. (Silva *et al.*, 1993; Cassella *et al.*, 2004) Dessa forma, a estabilização da amostra é extremamente importante para garantir que elas sejam representativas e que as análises apresentem repetibilidade adequada.

Diversos métodos baseados em técnicas de espectrometria atômica são empregados para a quantificação de metais em amostras de gasolina (Saint'Pierre *et al.*, 2004; Donati *et al.*, 2013; Teixeira *et al.*, 2007; Cunha *et al.*, 2012) A espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS) tem sido uma das técnicas mais empregadas para este tipo de análise, devido a sua capacidade de tolerar amostras com alto conteúdo orgânico, sua excelente sensibilidade e baixos limites de detecção. (Cunha *et al.*, 2012; Rebouças *et al.*, 2010; Rebouças *et al.*, 2003) Porém, esta técnica apresenta menor frequência analítica quando comparada às técnicas baseadas em plasma. Em algumas circunstâncias, o uso de um instrumento de alta resolução com fonte contínua pode melhorar o rendimento das análises. (Resano *et al.*, 2013; Resano *et al.*, 2011) Já a técnica de espectrometria de absorção atômica com

chama (F AAS), apesar de ser mais simples e rápida, frente a ET AAS, não tolera amostras com elevado conteúdo orgânico, pois a presença de quantidades elevadas de compostos de carbono na chama afeta as suas características energéticas, pois esses compostos requerem alta energia para sua decomposição. Além disso, as propriedades físicas dos líquidos combustíveis, como a viscosidade e a tensão superficial, alteram as taxas de aspiração e nebulização das mesmas, resultando em uma variação significativa do sinal analítico.

Em relação às técnicas baseadas em plasma, apesar de ter boa sensibilidade e viabilidade para análise multi-elementar, estas técnicas, especialmente a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), apresentam sérias desvantagens relacionadas à introdução de combustíveis líquidos no plasma. Essas técnicas requerem atenção especial para evitar a deposição de carbono nas partes internas do ICP-MS e evitar a desestabilização ou extinção do plasma pela sobrecarga de vapor orgânico. (Bjorn *et al.*, 2003; Duyck *et al.*, 2002) Além disso, a presença de alto teor de carbono no plasma pode gerar efeitos indesejáveis, como interferências espectrais causadas por espécies poliatômicas à base de carbono e aprimoramentos de sinal para elementos com alto potencial de ionização. (Duyck *et al.*, 2002)

No sentido de contornar as muitas desvantagens apresentadas na análise direta de amostras orgânicas por técnicas espectrométricas, apresenta-se como alternativa o uso de procedimentos analíticos de preparo de amostras, que possibilitem o emprego de uma calibração simples e eficiente e a minimização de interferências.

Naturalmente, quando se fala em tratamento de amostras, outro aspecto a ser considerado é a excessiva manipulação das mesmas. Isso pode levar a problemas graves, tais como a sua contaminação ou até mesmo a perda do analito, comprometendo assim a exatidão das determinações. Deste modo, diversos procedimentos vêm sendo empregados para o pré-tratamento de amostras orgânicas oleosas antes de sua utilização para fins de medição analítica.

Uma revisão de métodos de preparo de amostra de produtos de petróleo foi publicada no início da década de 1990 por Hausler e Carlson (Hausler *et al.*,

1991) e posteriormente, vários outros pesquisadores publicaram trabalhos isolados. Dentre os métodos descritos, os mais comumente empregados em amostras de óleos combustíveis são: a dissolução/digestão, a diluição com solventes orgânicos, a conversão das amostras em emulsões ou microemulsões e a extração do analito.

### **2.3.1. Métodos de dissolução/digestão**

Os métodos de digestão de amostras orgânicas são utilizados com o objetivo de eliminar total ou parcialmente a matéria orgânica da amostra e solubilizar o analito. Além disso, a digestão promove a conversão das espécies presentes, como compostos organometálicos, em íons metálicos, similares aos padrões de calibração inorgânicos. A principal finalidade deste método é introduzir amostras mais simples nos equipamentos, diminuindo assim as chances de interferência durante as medições instrumentais. (Hatch *et al.*, 1968; Huang *et al.*, 2001)

A principal vantagem do procedimento é a possibilidade do uso de padrões aquosos do analito para calibração do instrumento, o que torna o procedimento mais simples. Estes procedimentos têm proporcionado bons resultados em termos de exatidão, entretanto, estes métodos são longos, envolvendo muitas etapas, o que aumenta os riscos de contaminação e perda do analito por formação de compostos voláteis. Entre os problemas de perdas dos analitos, destaca-se também a evaporação da amostra e a deposição do metal sobre as paredes do recipiente de armazenamento, que podem causar erros nos resultados. Além disso, os procedimentos de decomposição/digestão de amostras por via úmida apresentam como desvantagem a diluição excessiva da amostra, sendo útil apenas para amostras que contém concentrações elevadas dos analitos, já para determinação de metais traços, este método torna-se inadequado. (Nascentes, 2002)

A digestão de amostras ricas em carbono está baseada na oxidação da matéria orgânica por agentes oxidantes fortes. Geralmente é realizada utilizando reagentes como HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> assim como suas misturas, e também usando bases, como o hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), que apesar de não ser tão eficiente como os sistemas ácidos, é capaz de romper

alguns tipos de ligações químicas de substâncias orgânicas, permitindo a decomposição parcial da amostra e a liberação dos analitos para a fase aquosa.

Procedimentos que utilizam outras formas de energia têm sido usados para intensificar e acelerar o processo de decomposição da matéria orgânica, como o emprego de radiação ultravioleta (UV) e o aquecimento assistido por micro-ondas.

A irradiação UV tem sido utilizada junto com a adição de agentes oxidantes, atuando como oxidante fotoquímico. Esse procedimento reduz o tempo de decomposição de compostos orgânicos, e tem sido utilizado em diversos tipos de matrizes. (Nascentes, 2002; Buldini *et al.*, 1997)

Na digestão assistida por micro-ondas, a energia absorvida é convertida em energia térmica, com o conseqüente aquecimento do meio reacional. Cada material apresenta capacidade particular de absorver a radiação eletromagnética micro-ondas, que está diretamente relacionada com o grau de penetração da radiação no material. (Nogueira *et al.*, 2001)

A digestão em sistema fechado reduz os brancos analíticos, devido aos baixos volumes de ácidos utilizados, diminui as perdas de compostos voláteis, reduz a contaminação atmosférica das amostras e a quantidade de reagentes utilizados, além de ser um procedimento mais rápido do que a digestão em sistema aberto. (Hatcha *et al.*, 1968; Nascentes, 2002) Como desvantagens, tem-se as restrições relativas à massa da amostra, liberação de um volume excessivo de gás, a alta pressão produzida nos tubos fechados, o custo elevado do instrumento e a possibilidade de perda de analitos pela formação de precipitados insolúveis no tratamento com alguns tipos de ácido. (Korn *et al.*, 2010; Lord, 1991)

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) possui dois métodos padrão de digestão que podem ser utilizados para determinação de metais em óleos, o método 3051 e o 3031. O método 3051 é utilizado para digestão ácida com auxílio de micro-ondas fechado na análise de lodos, sedimentos, solo e óleos para determinação de: Al, Cd, Fe, Mo, Na, Sb, Ca, Pb, Ni, Sr, As, Cr, Mg, K, Tl, B, Co, Mn, Se, V, Ba, Cu, Hg, Ag, Zn e Be. Neste método, a amostra é tratada com ácido nítrico e pode ser analisada por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

(GF AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). (EPA Method 3051, 1994) Já o método 3031 consiste num procedimento de digestão ácida para análise de óleos, ceras, tintas e outros produtos viscosos derivados de petróleo para 16 elementos: Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mo, Ni, Se, Ag, Tl, V e Zn. A amostra é tratada com permanganato de potássio, ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico; e analisada por ICP OES ou F AAS. (EPA Method 3031, 1996)

### **2.3.2. Diluição com solventes orgânicos**

Neste método, as amostras orgânicas podem ser dissolvidas em um solvente orgânico apropriado e em seguida ser introduzida no instrumento sem outros tratamentos, apresentando como grande vantagem a rapidez do preparo. Muitos trabalhos propõem diferentes tipos de solventes, ou mistura deles. Os mais utilizados são: xileno, hexano, metanol, etanol, propanol e tolueno. (Reyes *et al.*, 2006)

A diluição direta com solventes orgânicos, embora seja um procedimento rápido e simples, apresenta alguns inconvenientes, como: (i) a estabilidade e a sensibilidade, que depende do conteúdo do material e da concentração do analito, que pode mudar rapidamente devido à adsorção do mesmo nas paredes dos recipientes, (ii) o aumento da concentração do analito na solução de medição após a diluição devido à evaporação do solvente, o que leva a uma baixa reprodutibilidade, podendo assim induzir a falsos resultados, (iii) a difícil manipulação de alguns solventes com equipamentos convencionais de laboratório, devido à sua alta pressão de vapor e/ou sua baixa viscosidade, (iv) a toxicidade de muitos solventes orgânicos que requer cuidados especiais para evitar qualquer tipo de danos à saúde e (v) a necessidade de diluição das amostras antes de sua introdução no equipamento, o que pode comprometer os limites de detecção e quantificação para o analito. (Korn *et al.*, 2007; Campos *et al.*, 2002; Damin, 2005; Saint'Pierre, 2004)

Além disso, as calibrações nesse procedimento são frequentemente realizadas com analitos na forma de compostos organometálicos, o que pode levar a problemas decorrentes da especiação dos analitos. O analito pode estar

presente nas amostras numa forma química distinta daqueles nos padrões de calibração, induzindo a erros. (Lepri *et al.*, 2011)

### **2.3.3. Introdução da amostra na forma de emulsão ou 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. Essas permitem uma estabilização eficiente tanto da amostra (em termos de volatilidade) quanto dos analitos no meio orgânico.

As emulsões diferem das microemulsões pelo tamanho da 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 um determinado tempo. (Oliveira *et al.*, 2004)

A emulsão consiste num sistema coloidal com dois líquidos imiscíveis, um dos quais está disperso no outro na forma de pequenas gotículas. As gotículas possuem uma estabilidade mínima devida às forças elétricas e tal estabilidade pode ser aumentada pela adição de agentes emulsificantes (ou surfactantes). (Oliveira *et al.*, 2002)

Ao contrário das emulsões, as microemulsões são formadas espontaneamente e são termodinamicamente estáveis. Em geral, apenas uma pequena agitação é suficiente para formar a microemulsão. Em microemulsões formadas sem adição de surfactantes, é necessária a adição de um co-solvente que permita a formação de um sistema estável contendo a fase aquosa e a fase orgânica. (Burguera *et al.*, 2012; Lobo *et al.*, 2011)

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 excessivo de solventes orgânicos como diluentes. Além disso, as emulsões e microemulsões apresentam, em alguns sistemas, comportamento similar a soluções aquosas, frequentemente permitindo o uso de soluções de calibração aquosas. (Saint’Pierre, 2004)

Apesar de ser uma alternativa atrativa para a determinação de metais em líquidos orgânicos, sua simplicidade é menor do que no procedimento de

diluição da amostra em solventes orgânicos, e 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 às concentrações dos reagentes (amostra orgânica, água, surfactante e co-solvente), o tipo de surfactante e co-solvente e as técnicas utilizadas para a agitação e homogeneização dos componentes. Já no caso das microemulsões, a grande desvantagem são os elevados fatores de diluição das amostras. (Aucelio *et al.*, 2000; Lord, 1991)

#### **2.3.4. Extração do analito**

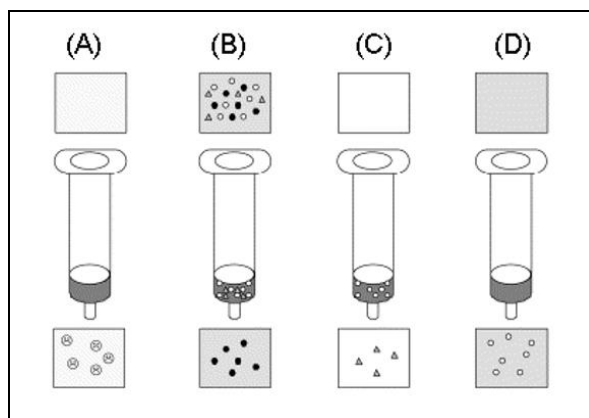
Os métodos de extração são de grande importância para a determinação de metais em quantidades traço. Estes métodos possibilitam a minimização/eliminação dos efeitos de matriz e muitas vezes a pré-concentração dos analitos, diminuindo assim o limite de detecção da técnica, utilizada no processo de quantificação do analito. (Mizuike, 1983; Pyrzyńska *et al.*, 1999)

O procedimento de extração está baseado na interação (equilíbrio) entre duas fases distintas, e dessa forma pode-se obter a extração líquido-líquido e a extração em fase sólida.

##### **2.3.4.1. Extração em fase sólida**

A extração em fase sólida (SPE) baseia-se na partição do analito entre uma fase líquida e uma fase sólida adsorvente. Este fenômeno ocorre, através de adsorção física, troca iônica ou reações de formação de complexos. A transferência da massa do analito é favorecida através da seleção das condições ótimas do sistema. Após a retenção na fase sólida, processo de sorção, o analito é re-extraído com um pequeno volume de eluente e, desta maneira, recuperado. Este procedimento permite fatores de pré-concentração bastante elevados. (Camel, 2003; Ferreira *et al.*, 2007) Um método de SPE é constituído basicamente de três a quatro etapas, conforme ilustrado, na Figura 1.





**Figura 1.** Etapas da extração em fase sólida: (A) condicionamento; (B) sorção; (C) lavagem; (D) eluição. (Camel, 2003)

Na primeira etapa, um sorvente sólido deve ser acondicionado utilizando um solvente apropriado. Esta etapa é fundamental, pois permite a hidratação do material empacotado e a solvatação dos grupos funcionais. No segundo passo, a amostra é colocada em contato com a fase sólida. Dependendo do sistema utilizado, os volumes podem variar de 1 mL a 1 L, e a amostra pode ser introduzida na coluna por gravidade, bombeamento, aspirada pelo vácuo ou por um sistema automatizado. A razão de fluxo da amostra, através do sorvente, deve ser suficientemente baixa para permitir a retenção eficiente dos analitos, e alta o suficiente para evitar um tempo excessivo. Os componentes da matriz também podem ser retidos pelo sólido sorvente ou passarem através dele. Neste último caso, permitindo a purificação (separação da matriz) da amostra.

Na terceira etapa, que é opcional, ocorre à lavagem do sólido com um solvente adequado, que deve possuir uma baixa força de eluição, para remover os componentes da matriz, que tenham sido retidos pela fase sólida, sem perda dos analitos. A etapa final consiste na eluição dos analitos por um solvente apropriado, sem remover componentes retidos da matriz. O volume do solvente deve ser ajustado de forma a conseguir recuperações quantitativas do analito, com diluição reduzida. Além disso, a razão de fluxo deve ser ajustada corretamente para assegurar a eficiência da eluição.

A extração também pode ser feita em batelada, onde o sorvente sólido é misturado à amostra por agitação e a fase sólida separada por filtração, ou em fluxo, na qual a extração ocorre com a passagem da amostra por um pequeno

tubo contendo a fase sólida empacotada e pré-condicionada.

Alguns estudos têm explorado o uso da extração em fase sólida como estratégia de separação de metais e pré-concentração de líquidos orgânicos, por ser simples e muito eficiente. (Santos *et al.*, 2011; Nomngongo *et al.*, 2013(A); Nomngongo *et al.*, 2013(B); Roldan *et al.*, 2005) No entanto, a aplicação de métodos de SPE requer várias etapas, tornando-a muito trabalhosa e demorada. Além disso, os processos de retenção e eluição devem ser cuidadosamente projetados para evitar perdas de analito e diluição excessiva dos extratos finais.

#### **2.3.4.2. Extração líquido-líquido**

A extração líquido-líquido é baseada no princípio de imiscibilidade de dois líquidos. O extrator é agitado com a amostra por tempo suficiente para o soluto extraível entrar em equilíbrio entre as duas fases, e em seguida as fases são separadas. No caso da extração de metais a partir de amostras orgânicas, a extração geralmente é realizada através da mistura vigorosa da amostra líquida orgânica com uma solução extratora aquosa ácida. Desta forma, os analitos são transferidos de uma matriz mais complexa para uma matriz mais simples, facilitando o processo de calibração. (Liang *et al.*, 1996; Valkovic, 1975; Kowalewska *et al.*, 2005) Muitas vezes, essa transferência é acompanhada pela pré-concentração do analito, melhorando a capacidade analítica do método.

Este método é rápido e apresenta uma ampla margem de aplicações, tendo como vantagens, a simplicidade dos procedimentos e a não exigência de condições drásticas de temperatura e pressão e nem de aparelhos sofisticados. Entretanto, esta técnica possui uma série de desvantagens: (i) alguns desses métodos são morosos e quando amostras de composição basicamente orgânica são tratadas, a quantidade de carbono residual na solução aquosa é relevante, podendo se tornar um problema para a determinação em certos instrumentos; (ii) 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 e (iii) são processos difíceis de automatização. (Korn *et al.*, 2007; Hatch *et al.*, 1968)

Com relação a aplicação de métodos de extração para a análise de líquidos orgânicos, o maior problema está relacionado com a baixa miscibilidade entre as duas fases (amostra orgânica e solução aquosa de extração), que pode diminuir a eficiência de extração se não houver uma agitação suficiente do sistema. Para superar essa desvantagem, a energia ultrassônica tem sido usada para melhorar o processo de mistura e aumentar a eficiência da extração. (Trindade *et al.*, 2015; Sabio *et al.*, 2011)

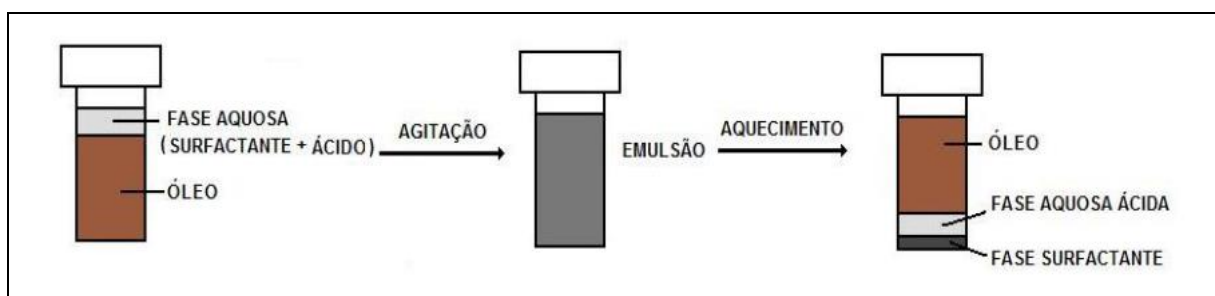
Quando o ultrassom é aplicado, ocorre uma alternância de compressão (pressão positiva) e rarefação (pressão negativa) nas ondas, podendo ocorrer um fenômeno chamado de cavitação. A cavitação consiste no crescimento aparente e colapso de bolhas dentro do líquido, essas bolhas se expandem durante a pressão negativa e implodem violentamente, promovendo ondas com energia de cisalhamento muito elevadas e turbulência, o que favorece uma maior interação entre as fases e conseqüentemente, uma maior extração. (Capelo *et al.*, 2005)

Além da maior eficiência de extração, a operação é simples (pressão e temperatura ambientes) e permite o uso de ácidos diluídos. Entretanto, pelo fato da maioria dos banhos presentes nos laboratórios serem de baixa potência de irradiação, há frequentemente uma falta de reprodutibilidade na maioria das extrações. (Capelo *et al.*, 2005; Priego-Capote *et al.*, 2004)

#### **2.3.4.3. Extração Induzida por Quebra de Emulsão**

O método da extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) foi desenvolvido por Cassella e colaboradores em 2010, e é uma técnica baseada na extração líquido-líquido na qual a amostra orgânica é emulsificada com uma solução extratora contendo ácido (para auxiliar na extração do analito presente na fase orgânica para a fase aquosa) e um agente emulsificante (adicionado para diminuir a tensão interfacial entre as fases, aumentando a interação da amostra com a solução ácida) após vigorosa agitação. Durante o processo de quebra da emulsão por coalescência, que pode ser induzido por aquecimento ou centrifugação, os analitos são transferidos do óleo para a fase aquosa ácida, e esta então é separada (extrato) e utilizada para a determinação dos

metais extraídos. (Cassella *et al.*, 2010) Na Figura 2 é mostrado um esquema geral do procedimento da EIEB com a quebra induzida por aquecimento.



**Figura 2.** Esquema geral do procedimento da extração induzida por quebra de emulsão. (Brum, 2011)

O método desenvolvido foi empregado com sucesso para a determinação de metais em diferentes tipos de amostras, tais como óleo diesel, biodiesel, óleo lubrificante usado, óleos comestíveis e óleo mineral. (Cassella *et al.*, 2011; Pereira *et al.*, 2013; Caldas *et al.*, 2013; Robaina *et al.*, 2012; Caldas *et al.*, 2014)

O método apresenta-se simples e rápido, e por se tratar de uma emulsão água em óleo (A/O), na qual a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua, a fase aquosa está presente em menor volume, aliando a extração do analito à sua pré-concentração. (Cassella *et al.*, 2010; Caldas, 2012; Oliveira *et al.*, 2002)

Além disso, o procedimento apresenta inúmeras vantagens sobre os métodos regularmente empregados no preparo de amostras orgânicas para a determinação de metais, entre elas: (i) não há a necessidade de se destruir a matéria orgânica da amostra, (ii) não há a necessidade do uso de solventes orgânicos como diluentes, (iii) é capaz de promover a transferência dos metais da fase orgânica para a fase aquosa e (iv) possibilita o uso de uma calibração com padrões aquosos, diminuindo assim as interferências observadas nas técnicas espectrofotométricas.

Entretanto, sob o ponto de vista analítico, as emulsões precisam apresentar estabilidade por tempo necessário para realizar o procedimento desejado. Portanto, é de suma importância um planejamento adequado para uma escolha correta das condições experimentais a serem utilizadas no

preparo das emulsões.

Para formar uma emulsão estável, duas condições devem ser satisfeitas. A primeira é a promoção de uma mistura mecânica suficientemente intensa 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 devem 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. (Becher, 1965) Esses parâmetros afetam fortemente muitas das propriedades das emulsões, e por esse motivo devem ser estudados cuidadosamente, tornando o processo de otimização laborioso.

### **2.3.5. Revisão Bibliográfica**

Com base nos procedimentos de preparo de amostras apresentados como os mais comumente empregados em amostras orgânicas para a determinação de metais, foi realizada uma revisão de alguns trabalhos presentes na literatura que envolvem a aplicação de diferentes técnicas espectrométricas com diferentes alternativas de preparo de amostras.

Chaves e colaboradores desenvolveram um método para a determinação simultânea de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn em amostras de biodiesel e óleos vegetais por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As amostras foram preparadas pela simples diluição em 1-propanol e foram introduzidas diretamente no equipamento. As interferências espectrais causadas pelos compostos contendo carbono foram reduzidas pelo resfriamento da câmara de nebulização ciclônica à -5 °C, e as interferências espectrais remanescentes na região de baixo UV foram eficientemente corrigidas pelo sistema de correção de *background* oferecido no *software* do instrumento ICP-OES utilizado. A calibração foi realizada com o emprego de curvas preparadas com padrões inorgânicos diluídos em 1-propanol, e utilizando Y como padrão interno, para corrigir as interferências não espectrais e o desvio de sensibilidade. A precisão do método foi verificada através da análise de materiais de referência e também através

de teste de recuperação. Os resultados obtidos foram de acordo com os certificados, e as recuperações obtidas apresentaram-se na faixa de 87 a 116% para o biodiesel e entre 95 e 106% para os óleos vegetais. (Chaves *et al.*, 2011)

Um método para determinação simples e rápida de Cu por GF AAS em óleos isolantes derivados de petróleo foi desenvolvido por Caldas e colaboradores. As condições ótimas da instrumentação foram estabelecidas empregando um planejamento fatorial completo de dois níveis e um planejamento Doehlert de quatro variáveis. As amostras foram tratadas minimamente, sendo apenas diluídas com hexano (1:1) antes da introdução no espectrômetro para diminuir a viscosidade. Dessa forma, os parâmetros relacionados ao programa de temperatura foram otimizados (temperaturas de pirólise e atomização, o tempo de pirólise, a temperatura final da etapa de secagem e a taxa de aquecimento na etapa de secagem). Nas condições otimizadas, o método foi aplicado com sucesso para a determinação de Cu nas amostras. A quantificação foi sempre realizada pelo método de adição padrão devido as interferências da matriz que estavam presentes, mesmo nas condições otimizadas. (Caldas *et al.*, 2013)

Cunha e colaboradores desenvolveram um sistema automático para o preparo de microemulsões com amostras de gasolina e nafta. Neste estudo, um analisador em fluxo-batelada com propulsão a pistão (PFBA) foi empregado para a determinação de Cu, Cr e Pb nas amostras por GF AAS. Os parâmetros operacionais do sistema de preparo das microemulsões e o acoplamento ao instrumento foram devidamente ajustados. Os procedimentos, manuais e automatizados, para o preparo da microemulsão foram comparados. Os resultados do teste t pareado (nível de confiança de 95%) não mostraram diferenças significativas entre eles. Os testes de recuperação confirmaram um efeito de matriz insignificante da amostra nos sinais de absorção do analito e uma estabilização eficiente das amostras (com metais) submetidas ao tratamento com microemulsão. (Cunha *et al.*, 2012)

Rebouças e colaboradores realizaram um estudo a fim de comparar os procedimentos de pré-tratamento por injeção direta e microemulsão de amostras de nafta utilizando o GF AAS para determinação de Cu, Fe, Pb e Si. A microemulsão (óleo em água) foi formada através da mistura da amostra,

com uma solução de  $\text{HNO}_3$  e 1-propanol. Uma análise crítica foi apresentada pelos autores, onde constataram que ambos os procedimentos são simples e rápidos, contudo, diferenças singulares e características foram observadas. Os procedimentos baseados em injeção direta são menos propensos a contaminação, pois nenhum reagente é adicionado, exceto o solvente usado para preparação dos padrões e a solução de modificador químico usada na análise do chumbo. Além disso, são alcançados limites mais baixos de detecção, pois nenhuma diluição da amostra é exigida. Por outro lado, a estabilização da amostra, e conseqüentemente, dos analitos pela formação de microemulsão é notável. Uma vez que a carga orgânica usada é muito menor, o programa de temperatura do GF AAS empregado nas microemulsões é pelo menos 58% mais rápido do que o empregado na injeção direta, o que aumenta a frequência analítica e a vida útil do tubo de grafite, levando a redução do custo total da análise. Além disso, tanto os padrões quanto as amostras podem ser preparados e colocados simultaneamente no amostrador automático para análise. Tal procedimento não pode ser aplicado no modo de injeção direta devido as perdas evaporativas das amostras de nafta e a instabilidade dos padrões metálicos em xileno. As perdas por evaporação podem ser minimizadas por diluição com xileno, mas esta abordagem leva à deterioração dos limites de detecção e quantificação. (Rebouças *et al.*, 2010)

Brum e colaboradores relataram uma metodologia para a determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de nafta por GF AAS empregando uma estratégia baseada na injeção direta de emulsões. O método foi otimizado em relação às condições experimentais para a formação da emulsão e considerando a medição dos três analitos nas mesmas condições. A otimização foi realizada de forma multivariada, empregando um planejamento Doehlert de três variáveis e uma estratégia de múltiplas respostas. As respostas individuais dos três analitos foram combinadas, produzindo uma resposta global que foi empregada como variável dependente. Foram otimizados a concentração de  $\text{HNO}_3$ , a concentração do agente emulsificante (Triton X-100 ou Triton X-114) e o volume final da solução. No condições ótimas, a emulsão foi formada pela mistura de 4 mL das amostras com 1 mL de uma solução de Triton X-100 a 4,7% (m/v) preparada em 10% (v/v) de  $\text{HNO}_3$ . A emulsão foi estável por pelo menos 250 minutos e forneceu sensibilidade suficiente para a determinação

dos analitos em cinco amostras. Foi realizado um teste de recuperação para avaliar a precisão do procedimento otimizado e taxas de recuperação na faixa de 88 a 105%, 94 a 118% e 95 a 120%, foram verificadas para Cu, Fe e Pb, respectivamente. (Brum *et al.*, 2011)

Reyes e colaboradores desenvolveram um procedimento para a determinação de Ni e Pb por GF AAS em amostras de diesel e gasolina. A estabilização da amostra foi necessária devido às perdas evidentes do analito que ocorreram imediatamente após a amostragem. A estabilização da amostra foi observada pela mistura da amostra (ou diferentes solventes orgânicos) com 1-propanol e uma solução 50% (v/v) de HNO<sub>3</sub> na proporção de 3,3: 6,5: 1,0, em volume. Para o Pb, a estabilização térmica foi obtida usando como modificador uma solução aquosa de Pd-Mg, bem como o Ir como modificador permanente. A mesma sensibilidade foi alcançada em todos os meios orgânicos estabilizados como microemulsão. Assim, a calibração do método foi possível pela construção de uma curva analítica em meio de uma microemulsão com n-hexano. Uma boa concordância foi obtida entre os resultados usando os procedimentos proposto e comparativo, e coeficientes típicos de variação (n = 6) variaram de 1 a 4% e de 1 a 3% para Ni e Pb, respectivamente, evidenciando a aplicabilidade das microemulsões na estabilização de amostras orgânicas para a determinação de metais por técnicas espectrofotométricas (Reyes *et al.*, 2005)

Já Brandão e colaboradores, empregaram a estabilização de amostras por meio da formação de microemulsões para a determinação de Mn em óleo diesel, gasolina e nafta por GF AAS. As microemulsões foram preparadas misturando volumes apropriados de amostra e uma solução aquosa de 1-propanol e ácido nítrico, e um sistema estável foi formado imediatamente e espontaneamente. Após uma otimização multivariada, a composição da microemulsão e o programa de temperatura foram otimizados. Desta forma, foi possível o emprego de uma calibração com solução aquosa, uma vez que a mesma sensibilidade foi observada no meio da microemulsão otimizada e em meio de uma solução de HNO<sub>3</sub> 0,2% (v/v). Recuperações no nível de 3 µg L<sup>-1</sup>, usando como padrão soluções inorgânicas e orgânicas de Mn, variaram de 98 a 107%. A precisão também foi avaliada usando outro método de análise (ASTM D 3831-90), e não foram encontradas diferenças estatisticamente



significantes entre os resultados obtidos com o método proposto e o método de referência na análise de amostras reais. (Brandão *et al.*, 2008)

Donati e colaboradores desenvolveram um procedimento simples para a determinação de Cr, Ni, Pb e V em amostras de gasolina e etanol por espectrometria de emissão óptica com plasma de micro-ondas (MIP OES). As amostras de etanol combustível foram simplesmente diluídas numa solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), e com as de gasolina, foram preparadas microemulsões em n-propanol. O instrumento MIP OES empregado conta com um módulo externo de controle de gás que é usado para injetar ar no plasma a fim de minimizar as emissões de fundo e evitar a deposição de carbono na tocha e na janela pré-ótica do equipamento. A tecnologia de Nebulização por Esbranquiçamento de Fluxo (FBN) também foi empregada para garantir aerossóis de amostra mais eficientes e homogêneos, o que contribui para a estabilidade do plasma e limites de detecção mais baixos. As amostras de gasolina e etanol foram analisadas diretamente após o preparo. A precisão foi verificada por experimentos comparativos e recuperações entre 84 e 123% foram obtidas. (Donati *et al.*, 2013)

Uma extração líquido-líquido assistida por ultrassom foi empregada por Trindade e colaboradores em amostras de óleo vegetal para a determinação de Cu, Fe, Ni e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama de alta resolução com fonte contínua (HR-CS F AAS). O procedimento de extração foi otimizado pela aplicação de um planejamento fatorial completo em dois níveis, empregando a metodologia de superfície de resposta Box-Behnken. Os efeitos da concentração do ácido e da amplitude, ciclo e tempo de sonicação na extração dos analitos, bem como suas interações, foram avaliados. A extração dos metais, nas condições otimizadas, foi realizada com o emprego de uma solução de HCl à 0,5 mol L<sup>-1</sup> e uma sonicação por 79 segundos à 66% de amplitude e 74% de ciclo. O método proposto foi aplicado com sucesso para a determinação dos analitos em óleos de soja, canola e girassol. (Trindade *et al.*, 2015)

Kowalewska e colaboradores avaliaram diferentes procedimentos de preparação de amostras para a determinação de Cu em uma ampla gama de produtos derivados do petróleo (petróleo bruto, gasolina, óleo atmosférico, óleo de vácuo pesado e resíduo de destilação) por diferentes técnicas

espectrométricas (F AAS, ET AAS e ICP-MS). Foram avaliados: (i) mineralização com ácido sulfúrico em sistema aberto, (ii) mineralização em sistema fechado de microondas, (iii) combustão em chama de hidrogênio-oxigênio no aparelho de Wickbold, (iv) evaporação da matriz seguida por dissolução ácida e (v) extração ácida líquido-líquido. Todos os procedimentos acima levaram à transferência do analito para uma solução aquosa para o passo de medição analítica. Foi observado que a aplicação do F AAS foi limitada à análise dos produtos petrolíferos mais pesados com alto teor de Cu. No ICP-MS, foi necessário o emprego de uma calibração por padronização interna (com Rh ou In como elemento de referência) para eliminar os efeitos da matriz na análise dos extratos e nas soluções concentradas de produtos petrolíferos pesados mineralizados. Os procedimentos avaliados foram validados pela aplicação de testes de recuperação, análise de materiais de referência certificados e comparação entre os resultados obtidos para uma dada amostra, de diferentes formas. O teor de Cu foi determinado satisfatoriamente em todas as amostras, empregando os diferentes procedimentos de preparo. (Kowalewska *et al.*, 2005)

Sábio e colaboradores determinaram Zn em óleos lubrificantes por espectrometria de absorção atômica com chama de fonte linear (LS-F AAS) empregando um procedimento alternativo de preparação de amostras baseado na extração ácida ultrassônica. A otimização quimiométrica dos principais parâmetros que influenciaram a extração proporcionou as seguintes condições: 1,3 mL de HCl, 5,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de sonicação de 120 segundos, temperatura de aquecimento de 60 °C e amplitude de sonicação de 45%. As amostras comerciais de óleo lubrificante foram submetidas a extração nas condições otimizadas e analisadas pelo método proposto e por HR-CS F AAS, como técnica comparativa. Um teste t pareado mostrou que os resultados entre as duas técnicas foram estatisticamente iguais, a um nível de confiança de 95%. A precisão do método proposto foi avaliada usando um método alternativo de preparação de amostras baseado em testes de recuperação. Recuperações de 92 a 119% foram encontradas. (Sábio *et al.*, 2011)

Um estudo realizado por Teixeira e colaboradores propôs um método analítico alternativo usando fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) para determinar Fe e Cu em amostras de gasolina. No procedimento

proposto, as amostras foram destiladas e os resíduos de destilação foram aplicados em um disco de papel celulósico para formar um filme fino e uniforme e produzir uma interface homogênea e reprodutível no instrumento XRF. Os discos foram secos a 60 °C por 20 min e os metais foram determinados diretamente na fase sólida à 6,40 e 8,04 keV, respectivamente. As curvas de calibração mostraram resposta linear no intervalo de concentração avaliado e a repetibilidade do procedimento para Fe e Cu foram de 7,8 e 8,1%, respectivamente. (Teixeira *et al.*, 2007)

Santos e colaboradores desenvolveram um procedimento para a determinação de Cu, Fe, Pb e Zn em amostras de gasolina. O procedimento foi baseado na pré-concentração dos metais empregando uma resina modificada com o ácido 3,4-dihidroxibenzoico (XAD-DHB), seguida da dessorção com uma solução ácida. Os analitos no eluente foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama multielementar sequencial (FS-F AAS). As amostras de gasolina foram preparadas como microemulsões pela mistura de 80 mL da amostra com 17 mL de 1-propanol e 3 mL de uma solução tampão (em pH 10). As variáveis físico-químicas que influenciam no processo de extração foram otimizadas, como: o efeito do pH da amostra na sorção (4,0 – 10), o tempo de pré-concentração (1 – 40 min), o volume (15 – 50 mL) e concentração (0,01 – 2,0 mol L<sup>-1</sup>) da solução de HCl empregada como eluente e o tempo de dessorção (1 - 40 min). Dessa forma, a extração máxima foi obtida com a amostra em pH 9 e o emprego de 15 mL de uma solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eluente. O tempo de pré-concentração e de dessorção foram fixados em 20 minutos. Os valores de RSD das concentrações dos analitos nas amostras enriquecidas com 0,05 e 0,1 mg L<sup>-1</sup> de cada metal variaram de 5,8 a 9,7%, e as recuperações variaram de 82 a 99%. (Santos *et al.*, 2011)

Nomngongo e colaboradores desenvolveram um procedimento de extração em fase sólida (SPE) empregando um leito duplo de resina para a pré-concentração de Ag, Al, As e Cr em gasolina antes de sua determinação por ICP-OES. Uma coluna foi preparada pela deposição de duas camadas de fase sorvente, as resinas Dowex 50 W-x8 e Dowex 1-x8. A altura total do leito duplo de sorvente na coluna foi de aproximadamente 4 cm. Posteriormente, a coluna foi lavada com 10 mL de uma solução de HNO<sub>3</sub> 3,0 mol L<sup>-1</sup> e água ultrapura, seguido do condicionamento com 10 mL de tampão de acetato de

amônio à  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 9,0) e 10 mL de etanol. A otimização do procedimento da SPE de leito duplo foi realizada utilizando um planejamento fatorial completo de dois níveis com três pontos centrais. A amostra de gasolina foi preparada pela sua diluição 1:10 em etanol, e 50 mL dessa mistura foi inserido no sistema de SPE. Os fatores investigados foram: o pH da amostra, a concentração do eluente ( $\text{HNO}_3$ ) e a vazão de introdução da amostra, e as condições ótimas para a separação e pré-concentração dos íons metálicos nas amostras de gasolina foram, respectivamente,  $6,0$ ,  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$  para Ag e Al,  $9,0$ ,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  para As e  $9,0$ ,  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  para Cr. Após cada etapa de sorção, as colunas foram lavadas com 10 mL de água ultrapura para remover o excesso da solução orgânica, seguido de 5,0 mL de uma solução de tampão acetato de amônio para remover os principais cátions (Na, Ca, K, etc), e por fim os íons metálicos foram eluídos com 5 mL da solução ácida. Sob as condições otimizadas, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) ( $n = 21$ ) variaram de 0,16 a 0,22 e 0,52 a  $0,76 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Fatores de enriquecimento de 100, 130, 130 e 150 e desvio padrão relativo (RSD) ( $n = 15$ ) de 1,2%, 2,0%, 1,8% e 1,3% foram obtidos na determinação de Ag, Al, As e Cr, respectivamente. A validade do método proposto foi verificada aplicando o método de adição padrão e as recuperações no nível de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando padrões de metal inorgânico e orgânico variando de 95% a 99%. Além disso, a precisão do método foi avaliada usando o método de digestão assistida por micro-ondas e os resultados não foram significativamente diferentes (com nível de confiança de 95%). (Nomngongo *et al.*, 2015)

Além deste trabalho, este grupo desenvolveu um método de microextração em fase líquido - fibra oca (HF-LPME) para a extração simultânea e pré-concentração de Ag, Al, As, Mn e Ti como complexos de ditiocarbamato de pirrolidina de amônio (APDC) em líquido iônico [C6MIM] [PF6], para a posterior análise por ICP-OES. O tubo de fibra oca foi cortado em porções de 8 cm e volume interno de cerca de  $20 \mu\text{L}$ . Para cada tratamento foi usado uma porção de fibra, a fim de evitar o efeito de memória. As porções de fibras ocas foram sonicadas durante 5 min em acetona para remover qualquer contaminação e secas ao ar. Uma extremidade foi selada, e a membrana de fibra foi submersa no líquido iônico [C6MIM] [PF6] por alguns segundos para

impregnação dos poros da parede, e então 20  $\mu\text{L}$  de [C6MIM] [PF6] foi injetado na fibra oca para preencher o interior do tubo completamente. As amostras de diesel e gasolina foram mineralizadas usando digestão assistida por micro-ondas. Uma otimização quimiométrica da microextração foi realizada e sob as condições otimizadas, os fatores de pré-concentração foram de 150, 291, 112, 405, 367 para Ag, Al, As, Mn e Ti, respectivamente. O método HF-LPME foi verificado pela análise dos analitos em amostras comerciais de óleo diesel e gasolina. A precisão do método proposto foi confirmada por meio do método de adição padrão, onde os valores de recuperação (96 - 101%) indicaram uma precisão satisfatória. (Nomngongo *et al.*, 2014)

Sílica gel quimicamente modificada com grupos 2-aminotiazol (SiAT) foi utilizada por Roldan e colaboradores para a pré-concentração de Cu, Zn, Ni e Fe em gasolinas. A retenção e recuperação dos analitos foram estudadas aplicando técnicas em batelada e em coluna. Os parâmetros experimentais, como o tempo de agitação na técnica em batelada, vazão e concentração da solução eluente (HCl, 0,25 - 2,00 mol L<sup>-1</sup>) e a quantidade de sílica na retenção e eluição foram investigados. Neste estudo, foi observado que a sorção-dessorção dos íons metálicos estudados possibilitou o desenvolvimento de um método de pré-concentração para íons metálicos em nível traço em amostras de gasolina diluídas em etanol, empregando o F AAS para a sua quantificação. (Roldan *et al.*, 2005)

Cassella e colaboradores utilizaram a EIEB para determinar Cu, Fe, Ni e Pb em óleo diesel por GF AAS. As variáveis foram otimizadas para obtenção do maior sinal analítico em função da natureza e concentração do surfactante (Triton X-100 e Triton X-114), concentração de ácido nítrico e o efeito de ambas as variáveis sobre o tempo de quebra da emulsão. As condições ótimas de análise foram obtidas com 10 mL de amostra e 2 mL de solução extratora contendo 7% m/v de Triton X-114 e 10% v/v de ácido nítrico, que resultou num tempo de quebra de 15 minutos por aquecimento a 80 °C. A calibração foi realizada com padrões aquosos e a exatidão foi comprovada com testes de recuperação utilizando padrões organometálicos e os resultados obtidos situaram-se dentro da faixa aceitável de 80 - 120%. O mesmo grupo utilizou esta técnica de extração para a determinação de seis metais em óleo diesel por ICP-MS. Entretanto, neste outro trabalho, a quebra das emulsões foi induzida

por centrifugação. (Cassella *et al.*, 2010; Cassella *et al.*, 2012)

Cassella e colaboradores também desenvolveram uma metodologia utilizando a EIEB para determinar Zn em óleo diesel por F AAS em modo discreto de injeção. Um método muito similar foi utilizado por Bakircioglu e colaboradores na determinação de Zn em óleos vegetais por F AAS usando a EIEB. (Cassella *et al.*, 2011; Bakircioglu *et al.*, 2013)

Caldas e colaboradores determinaram Cu, Fe e Mn em óleos lubrificantes por F AAS utilizando a EIEB como metodologia de preparo de amostra. As amostras de óleo lubrificante foram diluídas com tolueno, a fim de diminuir sua viscosidade, e a solução resultante foi então emulsificada com uma solução de Triton X-114 em ácido nítrico. A emulsão água em óleo foi quebrada por centrifugação (30 minutos à 3500 rpm), dando origem a duas fases, uma contendo o óleo lubrificante diluído com tolueno e a outra contendo os analitos extraídos do óleo. A fase aquosa foi recolhida, diluída com água e os analitos foram determinados por F AAS. A exatidão do método foi avaliada por comparação com o método de referência com base na digestão total das amostras em um forno de micro-ondas fechado. Não houveram diferenças estatísticas entre os resultados obtidos com o método proposto e o referência, exceto quanto ao Fe, nos casos em que a sua concentração era superior a 80  $\mu\text{g g}^{-1}$ . (Caldas *et al.*, 2013)

De forma semelhante, He e colaboradores empregaram a EIEB para a determinação simultânea de Mg, Cr, Ni, Cu e Pb em óleos lubrificantes usados por ICP-MS utilizando Rh como padrão interno. A amostra de óleo foi diluída com tolueno e foi emulsionada com 1 mL de uma solução ácida de Triton X-114. A emulsão foi quebrada por centrifugação à 6000 rpm por 10 minutos. Em seguida, a fase aquosa inferior, contendo os analitos extraídos do óleo, foi coletada para a determinação por ICP-MS. (He *et al.*, 2015)

Ele e colaboradores desenvolveram um método simples e rápido para a determinação simultânea de Mg, Mn, Fe, Zn, Ag, Ba, Pb e Cr em óleos vegetais comestíveis por ICP-MS, usando a EIEB no tratamento das amostras. No método, cada amostra de óleo foi emulsificada com Triton X-114 contendo solução de  $\text{HNO}_3$  e a emulsão foi submetida a centrifugação por 12 minutos. A otimização do método foi feita estudando diversos parâmetros que poderiam afetar a eficiência de extração, tais como as concentrações de  $\text{HNO}_3$  e dos

agentes emulsificantes (Triton X-114 e Triton X-100) na solução de extração, a velocidade de centrifugação e o tempo de extração. O método proposto foi aplicado na determinação de metais em oitenta amostras de óleos vegetais comestíveis produzidos com diferentes plantas. A exatidão do método foi feita por comparação da concentração nas amostras com valores conhecidos dos metais sob a forma de padrões organometálicos e as recuperações foram na faixa de 87-108%. (Ele *et al.*, 2014)

Leite e colaboradores reportaram um novo método para a extração de Cu, Fe e Pb a partir da gasolina automotiva brasileira, realizando a determinação por espectrometria de absorção atômica com chama de alta resolução com fonte contínua (HR-CS F AAS). O método baseou-se na formação de uma emulsão água em óleo, onde 10 mL da amostra foi misturada com 2,0 mL de uma solução de extração constituída por Triton X-100 12% (m/v) e HNO<sub>3</sub> 5% (v/v). Após aquecimento a 90 °C por 10 min, duas fases bem definidas foram formadas, e a fase inferior (aproximadamente 3,5 mL) foi analisada. As concentrações do surfactante e do HNO<sub>3</sub> e a temperatura de aquecimento empregada na etapa de quebra foram otimizadas em um planejamento Doehlert, usando uma amostra de gasolina brasileira enriquecida com os metais na forma de compostos organometálicos. A eficiência da extração foi investigada e variou de 80 a 89%. A exatidão do método proposto foi assegurada por testes de recuperação nas amostras e os valores obtidos variaram de 98 a 105%. (Leite *et al.*, 2018)

A cada dia mais busca-se metodologias que permitam a determinação rápida e confiável de elementos em líquidos orgânicos, com um mínimo de preparo das amostras, e que sejam potencialmente aplicáveis 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 apresentar baixos custos operacionais.

## **2.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS**

A etapa de escolha da técnica analítica empregada na determinação de metais traços em óleo diesel e gasolina é de grande importância, dada a dificuldade na quantificação dos mesmos pelas pequenas quantidades ou

concentração em que estão presentes. (Llorent-Martínez *et al.*, 2011)

O presente trabalho fez uso de quatro técnicas espectrométricas, foram elas: espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS), com chama (F AAS) e com forno de grafite (GF AAS) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Abaixo segue brevemente uma descrição a respeito das técnicas empregadas.

#### **2.4.1. Espectrometria de absorção atômica (AAS)**

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é considerada uma técnica analítica bem-sucedida e é uma das mais utilizadas na determinação de elementos em baixas concentrações, que estão presentes numa variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas, em suspensão, e até mesmo gasosas, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo e permitir também, os estudos de especiação. (Chilov, 1975; Welz *et al.*, 1993; Spirié *et al.*, 2014)

A AAS é uma técnica espectrométrica baseada na medida da absorção específica de energia por átomos livres, gasosos e no estado fundamental. A absorção desta energia provoca uma excitação nestes átomos e promove a transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado, característico de cada elemento, e por esse motivo ela apresenta-se como uma técnica de alta seletividade e poucas interferências.

Em instrumentos convencionais, usualmente são empregadas fontes de radiação específicas produzidas com o próprio elemento a ser determinado (fonte de linhas). As fontes de radiação comumente empregadas são as lâmpadas de cátodo oco (HCL) ou lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL). (SKOOG *et al.*, 2006) A busca por melhorias na razão sinal/ruído e a existência de limitações para a determinação de alguns elementos, fizeram com que um novo conceito surgisse, a espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (CS AAS). Esta técnica utiliza o conceito da AAS, porém emprega uma única lâmpada de xenônio emitindo radiação de alta intensidade na região do UV-visível, um monocromador *double-echelle* de alta resolução e um detector de carga acoplada bidimensional. Com isto, são obtidas diversas vantagens, entre elas a melhora na razão sinal/ruído devido à alta intensidade da fonte, a possibilidade de se usar linhas secundárias, que normalmente são



pouco intensas quando se utiliza lâmpadas monoelementares (HCL e EDL) e a possibilidade de se determinar elementos para os quais não existem lâmpadas monoelementares. (Saint’Pierre, 2004) Além disso, informações a respeito de interferências espectrais podem ser obtidas, pois o detector permite a visualização do espectro nas vizinhanças da linha analítica de interesse e, dessa forma, também, a correção do fundo, simultaneamente à determinação.

Dentro da técnica de absorção atômica, a atomização é o processo mais difícil e crítico, pois nesse estágio serão gerados os átomos gasosos no estado fundamental, que absorverão a radiação de comprimento de onda característico proveniente da fonte de radiação. A sensibilidade das determinações é diretamente proporcional ao grau de atomização do analito na amostra. Os diferentes modos de se produzir o vapor atômico (atomização) a partir da amostra são que definem as técnicas de espectrometria de absorção atômica (chama, geração química de vapor, forno de grafite). (Welz *et al.*, 1993; Welz, 1985)

#### **2.4.1.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Geração química de vapor – Vapor Frio**

A geração química de vapor (CVG) é uma técnica analítica bastante sensível na qual os analitos são vaporizados na forma de átomos ou moléculas gasosas através de uma reação química à temperatura ambiente e, posteriormente, são transportados para um atomizador ou célula de absorção aquecida ou não. (Torres, 2009)

Existem diversos métodos de geração química de vapor, porém os mais comumente empregados são: a geração de hidretos, para determinação de elementos como As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se e Te; a alquilação ou arilação, para determinação de Sn, Cd, Co, Ga, Bi e Pb; a geração de carbonil, para determinação de Ni e a geração de vapor frio, para determinação de Hg. (Torres, 2009)

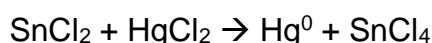
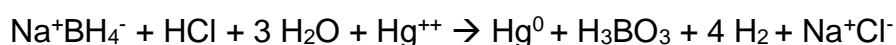
O processo de determinação espectrométrica por geração química de vapor pode ser dividido em três etapas: (i) a geração da espécie volátil, ou seja, a reação química propriamente dita, (ii) o transporte da espécie volátil para a célula de atomização e (iii) a atomização, que pode ser à quente ou à frio.

Com relação a determinação de Hg, a técnica de espectrometria de

absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS) é a mais indicada. Ela foi descrita inicialmente por Poluektov e Vitkun em 1963 e mais tarde popularizada por Hatch e Ott, sendo atualmente o método mais amplamente utilizado para a determinação de concentrações traço de mercúrio em uma grande variedade de matrizes. (Poluektov *et al.*, 1963; Hatch *et al.*, 1968; SMEWW, 1989)

A técnica de vapor frio é específica para a determinação de mercúrio, pois este é o único elemento metálico que na forma atômica ( $\text{Hg}^0$ ) se apresenta na forma de vapor à temperatura ambiente. Na técnica de vapor frio o íon mercúrico, contido na solução da amostra, é reduzido a mercúrio elementar e carregado por uma corrente de gás (ar,  $\text{N}_2$  ou Ar), borbulhada através da solução para a célula de absorção, um tubo cilíndrico de vidro com janelas de quartzo, colocado longitudinalmente no caminho óptico do espectrômetro. Como o elemento já chega à célula de absorção na forma de vapor atômico, esta não necessita ser aquecida, sendo por esse motivo a técnica chamada de “vapor frio”.

Atualmente o  $\text{NaBH}_4$  e o  $\text{SnCl}_2$  são os reagentes normalmente utilizados na geração do vapor frio do mercúrio. As reações químicas envolvidas são descritas, respectivamente, a seguir:



Quando o  $\text{SnCl}_2$  é utilizado, existe a necessidade de um gás de arraste para transportar o vapor atômico de  $\text{Hg}^0$  até a célula de absorção, porque não há a formação de  $\text{H}_2$  (g). As principais diferenças no uso do  $\text{SnCl}_2$  em relação ao  $\text{NaBH}_4$  são: (i) como o  $\text{SnCl}_2$  pode reduzir apenas o  $\text{Hg(II)}$  inorgânico, existe possibilidade de especiação e, (ii) o  $\text{SnCl}_2$  não reduz os metais de transição que interferem na formação do vapor de  $\text{Hg}^0$ , e portanto elimina este tipo de interferência. (Welz, 2007) Estes metais são reduzidos pelo borohidreto e precipitam numa forma finamente dispersa e reativa, podendo levar a formação de amalgamas com  $\text{Hg}^0$ .

São muitas as vantagens do uso da técnica de vapor frio na determinação do mercúrio, entre elas: (i) não existe necessidade de atomizador, (ii) garante uma eficiência de transporte de até 100% do vapor atômico à célula de absorção, (iii) a formação do  $\text{Hg}^0$  é rápida e quantitativa, (iv) o analito é separado da matriz potencialmente interferente, (v) possibilita a utilização de um grande volume de solução, (vi) há a obtenção de baixos limites de detecção, também devido à possível pré-concentração *in situ* do mercúrio, (vii) praticamente só o mercúrio fica na fase de vapor vapor formado é homogêneo e (viii) pode ser acoplada a diferentes técnicas (AAS, ICP OES, ICP-MS). (Francisco, 2013)

Como desvantagens temos: (i) a primeira etapa consiste em uma reação química, e portanto está mais sujeita a interferências, (ii) a forma (composto) na qual se encontra o analito é crítica, (iii) os concomitantes presentes na solução podem impedir a liberação do  $\text{Hg}^0$ , (iv) a cinética de reação e liberação podem ser afetadas por fatores como viscosidade e volume e (v) o mercúrio é particularmente sensível às reações de troca, o que implica em fácil contaminação e perdas. (Francisco, 2013)

#### **2.4.1.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama**

A espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) é uma técnica simples, robusta, seletiva e capaz de distinguir diferentes elementos químicos em amostras complexas. Possui custos de aquisição e manutenção relativamente baixos, sendo uma das principais ferramentas utilizadas em laboratórios de análise de rotina. (Welz *et al.*, 1999)

Na F AAS, a chama tem a finalidade de transformar íons e moléculas em átomos no estado fundamental. Com um nebulizador pneumático, operando pela ação de fluxo de gás comprimido, a solução amostra é aspirada do seu recipiente e nebulizada na forma de um aerossol (gotículas dispersas em gás) em uma câmara de nebulização. O nebulizador pneumático de tubo concêntrico é o tipo mais comum, no qual a amostra é aspirada através de um tubo capilar por um fluxo de alta pressão de um gás em torno do tubo. O gás em alta velocidade divide o líquido em gotas de vários tamanhos. As gotas se dispersam sendo selecionadas com o auxílio de um *spoiler* em que as maiores

são impedidas de atingir o queimador, sendo eliminadas por meio de um dreno. A taxa de aspiração da solução da amostra varia de 4 a 9 mL min<sup>-1</sup>, mas somente 5 a 10% da amostra é introduzida na chama, sendo o restante descartado.

As gotículas que atingem a chama sofrem um processo chamado dessolvatação, que consiste na evaporação do solvente das gotículas, produzindo um aerossol seco (suspensão de partículas sólidas ou fundidas do soluto). Sob elevadas temperaturas no ambiente da chama, segue-se a volatilização destas partículas. Sendo ao final obtida a atomização, isto é, a conversão da espécie volatilizada em átomos livres. (Welz, 1999)

O tipo de chama mais utilizado em AAS é a mistura de ar/acetileno, numa proporção relativamente elevada de oxidante em relação ao combustível (chama azul). As mudanças na proporção oxidante/combustível podem alterar equilíbrios, melhorando significativamente a eficiência de atomização. A chama redutora (amarela) é obtida aumentando-se a quantidade de acetileno em relação ao ar, promovendo um aumento da pressão parcial de uma série de produtos da combustão (por exemplo CO), facilitando a atomização de elementos com tendências a formação de óxidos refratários. Por outro lado, a chama oxidante (azul clara) é obtida diminuindo a quantidade de acetileno em relação ao ar, favorecendo aqueles elementos cuja eficiência de atomização se dá via formação de óxidos. (Welz, 1999; Krug *et al.*, 2004)

#### **2.4.1.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite**

O acoplamento de um forno de grafite, como atomizador, ao espectrômetro de absorção atômica deu origem à chamada espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica ou espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Essa técnica atende aos pré-requisitos para determinação de baixas concentrações de elementos, pois apresenta baixos limites de detecção, utiliza pequenos volumes de amostra (entre 5 e 50 µL), e possibilita a inclusão de uma etapa de pirólise anterior à atomização. Dentre os atomizadores eletrotérmicos, os fornos de grafite (GF AAS) destacam-se como os que mais tiveram uma evolução sistemática, em função do grande número de usuários e de artigos publicados. (Roldan *et al.*, 2006)

Na GF AAS a amostra é introduzida em um tubo de grafite através de um orifício no tubo por meio de uma micropipeta ou de um amostrador automático. Os tubos podem ser feitos de grafite pirolítico, pouco poroso, ou de grafite eletrolítico recoberto com grafite pirolítico. A amostra pode ser dispensada diretamente na parede do tubo ou sobre uma plataforma de L'vov, onde é atomizada dentro do caminho óptico. Este sistema fornece uma nuvem atômica mais concentrada e com isso, uma melhor sensibilidade é alcançada. (Ribeiro *et al.*, 2002; Welz, 1985)

As plataformas de L'vov promovem a diminuição do gradiente de temperatura entre a superfície do tubo e a atmosfera no interior do mesmo, pois ela diminui o contato da amostra com a superfície do tubo e o aquecimento da mesma ocorre pelo contato com a atmosfera no interior do tubo. Dessa forma, o analito é atomizado em uma atmosfera isotérmica, evitando perda na sensibilidade por condensação ou recombinação. (Saint'Pierre, 2004)

A amostra no forno de grafite é submetida a um programa de temperatura, que tem como objetivo eliminar a matriz da amostra e a interferência causada por esta. Cada elemento requer programas específicos, com ciclos de aquecimento que podem levar até alguns minutos. De forma geral, o programa inclui as seguintes etapas básicas: (i) secagem da amostra, (ii) pirólise, (iii) atomização e (iv) limpeza do forno. Essas etapas promovem, respectivamente, a evaporação do solvente da amostra, a decomposição térmica da matriz, a produção de átomos livres no estado vapor, e por fim, a eliminação de qualquer resíduo que tenha permanecido no tubo. (Welz, 1985; Ribeiro *et al.*, 2002; Freschi *et al.*, 2000)

A determinação de elementos por GF AAS, principalmente os mais voláteis, está comumente ligada ao uso de modificadores químicos, que têm como objetivo criar um ambiente químico favorável à detecção dos analitos pela melhor separação deste da matriz durante a etapa de pirólise.

O modificador é uma substância adicionada no tubo de grafite, previamente, simultaneamente ou posteriormente à introdução da amostra, que tem como finalidade converter o analito em uma forma menos volátil, permitindo maiores temperaturas de pirólise, e/ou os concomitantes em formas mais voláteis, promovendo a separação dos mesmos em temperaturas de

pirólise mais baixas. (Moreno, 2001)

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é uma técnica bem estabelecida para determinações monoelementares e tem a capacidade de analisar com a mínima, ou nenhuma preparação, matrizes diversas como sedimentos, tecidos biológicos e alimentos. Além disso, permite a introdução de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica e sólidos dissolvidos, até suspensões e amostras sólidas. (Froes *et al.*, 2006)

#### **2.4.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica que utiliza como fonte de ionização um plasma de argônio de alta energia, que é formado por átomos do gás e elétrons livres, gerados por uma descarga elétrica e mantidos por um campo eletromagnético produzido por uma bobina de radiofrequência, e como detector, um espectrômetro de massa de alta ou baixa resolução (setores magnético e elétrico, ou quadrupolo), sendo o tipo quadrupolo o mais usualmente empregado em análises de rotina.

A técnica de ICP-MS é relativamente nova e apresenta como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar (e isotópica) aliada à alta sensibilidade, o que faz dela uma técnica com elevada frequência analítica. Cerca de 90% dos elementos da tabela periódica podem ser determinados por ela, apresentando limites de detecção na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . (Tsalev *et al.*, 1995) A amostra a ser analisada, normalmente como solução líquida, é injetada na forma de aerossol em uma tocha, à pressão atmosférica, juntamente com um fluxo de gás (usualmente argônio), onde é formado o plasma. Submetida às altas temperaturas do plasma, a amostra é vaporizada, decomposta e atomizada, e os átomos do analito (A), em contato com átomos excitados de argônio e elétrons livres são excitados e ionizados, predominantemente na forma monovalente ( $\text{A}^+$ ). Posteriormente, os íons produzidos são extraídos e transportados para o espectrômetro de massa através de uma interface. A interface está em uma região de vácuo, da ordem de  $10^{-3}$  atm, e o transporte dos íons se dá pela diferença de pressão, uma vez que o plasma se encontra à pressão atmosférica.

Na interface, o feixe iônico entra através do orifício do cone amostrador, que tem aproximadamente 1 mm de diâmetro, atingindo velocidades supersônicas. Nessa região, grande parte das partículas neutras e carregadas negativamente e também parte dos íons positivos são retirados do sistema pela bomba de vácuo. Através do orifício de um segundo cone, chamado Skimmer, os íons positivos passarão para a região de alto vácuo do quadrupolo ( $10^{-6}$  atm), onde serão colimados por uma lente iônica e direcionados para o analisador de massas. Na região entre o cone *skimmer* e a lente iônica, a fim de impedir a entrada de fótons no detector, é colocado uma barreira física de pequena dimensão denominada bloqueador de fótons (*foton stop*).

O analisador de massas do tipo quadrupolo é formado por quatro cilindros metálicos aos quais são aplicados campos eletromagnéticos. No quadrupolo, a trajetória percorrida pelos íons é determinada em função da razão massa/carga ( $m/z$ ), dependendo das voltagens elétrica e magnética aplicadas a cada par de cilindros. Dessa forma, íons de determinada razão  $m/z$  passam livremente pelo quadrupolo alcançando o detector, e sua intensidade é registrada, em contagens por segundo.

## 2.5. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

A avaliação da exatidão dos resultados de análises de amostras de combustíveis não pode ser feita através de análise de material de referência certificado, pois esse tipo de material, tanto de gasolina como de óleo diesel, não está disponível comercialmente, uma vez que suas características físico-químicas tornam inviável, até o momento, a produção de amostras certificadas. Portanto, a exatidão dos métodos de análise pode ser avaliada comparando-se os resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas ou pela aplicação de testes de recuperação. (Ribani *et al.*, 2004)

Para análise de amostras orgânicas, a presença de diferentes formas químicas do analito pode ocasionar erros no resultado do teste de recuperação. Assim, é importante que o analito seja adicionado na mesma forma química que é encontrado na amostra. Alternativamente, o analito presente na amostra pode ser convertido à forma química que este será adicionado.

Existem algumas definições para valores limites de recuperação aceitáveis, e neste trabalho será definida como aceitável a faixa de valores

encontrados entre 80% e 120%, o que corresponde a uma diferença de 20% em relação ao valor de concentração adicionado.



### **3. OBJETIVO GERAL**

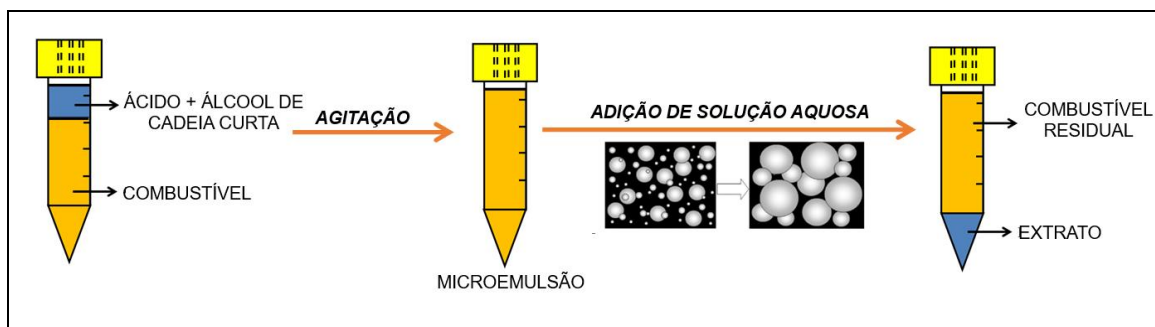
Em vista dos desafios associados à preparação de amostras de combustíveis líquidos, como a gasolina e o óleo diesel, para análise direta por técnicas espectrométricas e nos problemas relacionados à presença de metais nas indústrias de petróleo/petroquímica, no meio ambiente, e conseqüentemente, na saúde humana, o atual estudo se esforça para abordar os problemas de determinação de íons metálicos à nível de traço, interferências da matriz e as limitações da análise direta devido às propriedades físicas das amostras de combustível, desenvolvendo e empregando um novo método para o tratamento das amostras, a extração induzida por quebra de microemulsão, para a determinação de metais empregando diferentes técnicas espectrométricas.

#### **4. EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO**

O método da extração induzida por quebra de microemulsão (EIMB) é proposto pela primeira vez neste trabalho. Semelhante a extração induzida por quebra de emulsão desenvolvida por Cassella e colaboradores (2010), a EIMB é uma técnica baseada na extração líquido-líquido, e pode ser dividida basicamente em duas etapas, na formação e na quebra das microemulsões, com a conseqüente transferência dos metais da fase orgânica para a fase extratora separada no processo. (Cassella *et al.*, 2010)

Neste método, a amostra orgânica é microemulsificada com uma solução extratora aquosa ácida (para auxiliar na extração do analito presente na fase orgânica para a fase aquosa/alcoólica) e um álcool de cadeia curta (como por exemplo, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol ou álcool isopropílico) após uma leve homogeneização. A microemulsão regular formada apresenta-se como uma dispersão termodinamicamente estável, apresentando aspecto macroscopicamente homogêneo, transparente e isotrópico. Após a formação da microemulsão, inicia-se o processo de extração pela ação da solução ácida, que promove a transferência dos metais da fase orgânica para a fase aquosa/alcoólica dispersa sob a forma de microgotículas.

Posteriormente, um determinado volume de um agente desestabilizante (solução aquosa) é adicionado à microemulsão a fim de promover a sua quebra, levando assim a formação de duas fases distintas: (i) uma fase orgânica superior, contendo a amostra orgânica residual e (ii) uma fase aquosa/alcoólica inferior, contendo a solução ácida, os metais extraídos e o álcool adicionado (Figura 3). Em seguida, com o auxílio de uma micropipeta, a fase inferior (extrato) é recolhida, e então analisada.



**Figura 3.** Esquema geral do procedimento para a extração induzida por quebra de microemulsão (EIMB).

#### 4.1. MICROEMULSÕES

O termo microemulsão foi introduzido na década de 50 por Hoar e Schulman para definir um sistema fluido e translúcido obtido pela titulação até o ponto de clarificação de uma emulsão simples com um álcool de cadeia média como o hexanol ou o pentanol. (Hoar *et al.*, 1943) No ponto de clarificação não foi necessária agitação e uma dispersão transparente foi formada espontaneamente. Estes pesquisadores observaram através de microscopias eletrônicas, que as dispersões transparentes formadas eram constituídas de microglóbulos de óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), cercadas por um filme interfacial misto de emulsionante e coemulsionante (álcool). O tamanho dos glóbulos variava de 100 a 600 nm, significativamente menores que os da emulsão simples inicial, justificando seu aspecto transparente e o termo microemulsão. (Danielsson *et al.*, 1981)

As microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis, formadas por duas fases líquidas, nas quais uma geralmente consiste de uma solução aquosa contendo uma mistura de surfactantes e eletrólitos e a outra, uma fase orgânica. Macroscopicamente a microemulsão se apresenta com aspecto homogêneo, transparente e isotrópico e, microscopicamente, constante de milhares de gotículas estabilizadas pela adsorção de surfactantes na interface entre os dois líquidos. Em função da natureza do sistema, as gotículas têm distribuição de tamanho entre 100 a 1000 Å, gerando conseqüentemente uma grande área interfacial. (Oliveira *et al.*, 2004; Formariz *et al.*, 2005; Mendonça *et al.*, 2003; Danielsson *et al.*, 1981)

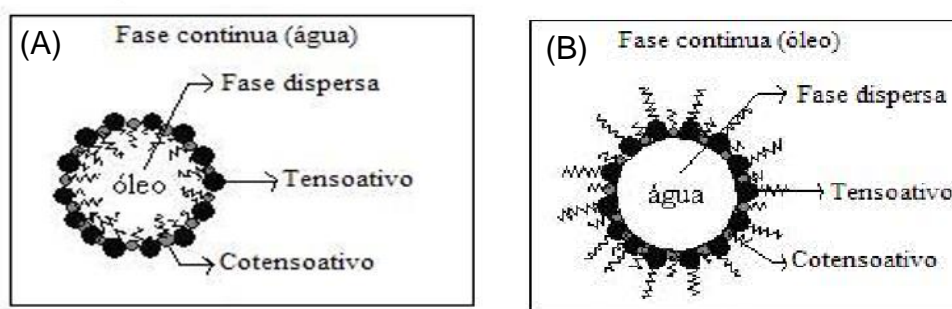
Apesar da denominação “micro”, o sistema envolve gotículas com

tamanhos suficientemente pequenos para ser opticamente transparente. Por essa razão, outras denominações, como “submicroemulsão” e “nanoemulsão” têm sido utilizadas para designar esse tipo de sistema. (Benita,1998)

As características fazem das microemulsões sistemas químicos adequados do ponto de vista analítico. No caso das emulsões, o sistema formado possui estabilidade limitada resultando em separação dos componentes imiscíveis. Porém a homogeneidade desses sistemas pode eventualmente ser mantida por meios mecânicos (agitação dos componentes). As emulsões, na maioria das vezes também são opacas ou de transparência limitada e não necessariamente opticamente isotrópicas. (Miguel, 2008)

#### 4.1.1. Formação da microemulsão

Microemulsões são sistemas organizados que compreendem uma grande riqueza de estruturas entre a fase contínua e dispersa. Dentre estas podem se destacar dois tipos: as microemulsões óleo em água (O/A), também conhecidas como microemulsão regular, formada por micelas cercadas por moléculas anfifílicas, estabilizadas em uma fase aquosa contínua; e as microemulsões água em óleo (A/O) ou microemulsão reversa, que consiste de domínios aquosos (denominados micela reversa) dispersos em uma fase óleo contínua (Figura 4). (Oliveira *et al.*, 2004)



**Figura 4.** Tipos de microemulsão: (A) microemulsão óleo em água – O/A e (B) microemulsão água em óleo – A/O. (Rossi *et al.*, 2007)

Quando um sistema microemulsionado se forma, os componentes combinados (em uma determinada proporção) produzem um filme misto

adsorvido que se torna responsável pela redução (para valores minimizados) da tensão superficial. A fase interna de uma microemulsão é formada espontaneamente por homogeneização suave dos componentes da mistura. Sua estabilidade termodinâmica permite que a microemulsão formada possa ser utilizada por um tempo muito mais prolongado, quando comparada com as dispersões líquido-líquido instáveis, como as suspensões e emulsões. (Constantinides *et al.*, 1996)

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados, com agitação constante, eles tendem, inicialmente, a formar gotículas dispersas de um deles no interior do outro. Ao cessar a agitação, essas gotículas tendem a coalescer e os líquidos separam-se novamente. O tempo decorrido desde o momento em que os líquidos estão completamente homogeneizados, até a sua separação total, pode ser definido como o tempo de vida de uma emulsão. Desta forma, quanto maior o tempo de vida, maior é a estabilidade do sistema.

O processo de emulsificação provoca um grande aumento de área interfacial, resultante da formação de uma fase dispersa (ou fase interna) no seio de uma fase dispersante, e que leva a um aumento brusco da energia livre de superfície. (Friberg *et al.*, 1988) Em condições de temperatura constante, este fenômeno pode ser descrito pela equação 1:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \gamma_i \Delta S \quad (\text{Equação 1})$$

Onde,  $\Delta G$  é a energia livre de superfície,  $\gamma_i$  é a tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa e  $\Delta S$  é a área interfacial.

Pela equação, uma das alternativas para a estabilização de uma dispersão seria fornecer energia mecânica, continuamente, de modo a atingir e manter um valor mais positivo de área interfacial. Entretanto, o fornecimento de energia mecânica ao sistema não é suficiente para manter estável a dispersão, pois a barreira da tensão superficial só é vencida enquanto durar a agitação. Uma alternativa mais viável é a diminuição da tensão interfacial da dispersão, como forma de reduzir a energia livre derivada da expansão da área interfacial. Quanto menor for a energia livre ( $\Delta G$ ) originada da expansão da área interfacial ( $\Delta S$ ), maior será a estabilidade da dispersão, e o sistema tende a atingir

estabilidade termodinâmica, caso o aumento da energia livre seja totalmente compensado pela redução da tensão interfacial.

Desta forma, os agentes tensoativos, os quais apresentam a propriedade de diminuir a tensão interfacial entre as fases, são fundamentais na estabilização das emulsões, levando a formação de microemulsões. Esses agentes podem ser surfactantes ou álcoois de cadeia carbônica curta ou média.

#### **4.1.1.1. Microemulsões com surfactantes não-iônicos**

Os surfactantes são moléculas grandes contendo grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, e possuem estrutura molecular característica que pode ser expressa como R-X, onde R é a “cauda” (cadeia de hidrocarbonetos variando de 8 a 18 átomos, normalmente linear) e X é a “cabeça” (polar ou iônica) da molécula. Dependendo da natureza de X, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos. (Becher, 1965)

A grande maioria dos trabalhos que empregam a formação de microemulsões com surfactantes fazem uso dos não-iônicos, pois eles são estáveis em ampla faixa de pH, são relativamente insensíveis à presença de altas concentrações de eletrólitos e estáveis em temperaturas elevadas. (Caldas, 2012) Além disso, nas microemulsões formadas por tensoativos não-iônicos, se destaca como característica principal a necessidade de menores quantidades de tensoativo para a formação da microemulsão. (Mendonça *et al.*, 2003)

Originalmente, Griffin (1954) objetivando selecionar qual seria o tensoativo ideal para a estabilização de uma determinada emulsão, desenvolveu um estudo denominado de “balanço hidrofílico-lipofílico” (BHL), onde as contribuições das partes polar e apolar de tensoativos não - iônicos foram quantificadas. De acordo com os resultados obtidos, a predominância do caráter hidrofílico ou lipofílico do tensoativo determina suas características específicas, bem como direciona o tipo de sua aplicabilidade. Especificamente, para que se tenha ação antiespumante, o valor teórico de BHL deve estar na faixa de 1,5 - 3,0; ação emulsionante para emulsões do tipo A/O apresentam BHL na faixa de 3,0 – 6,0; ação espumante apresenta BHL entre 7,0 – 9,0;

emulsionante do tipo O/ A, BHL 8,0 – 18,0; detergentes, BHL 13,0 – 15,0; solubilizante, BHL 15,0 – 20,0. (Griffin *et al.*, 1954)

Atualmente, para todos os tensoativos citados na literatura, os valores teóricos de BHL variam entre 1 – 50. Neste contexto, quanto mais hidrofílico for um tensoativo, maior será o valor de BHL (geralmente acima de 10) e tensoativos lipofílicos apresentam valores de BHL na faixa entre 1 – 10. (Bouchemal *et al.*, 2004) Conclusivamente, a possibilidade da formação de um sistema microemulsionado depende do equilíbrio hidrófilo-lipófilo do tensoativo, que é determinado não somente pela sua estrutura química, como também, por fatores tais como: temperatura, força iônica, presença de cotensoativo (cosolvente), entropia de formação das microgotículas e variação dos potenciais químicos dos constituintes do sistema.

Sistemas microemulsionados que se formam com o uso de tensoativos iônicos (fortemente hidrofílicos, não sendo capazes de solubilizar a fase oleosa) podem ou não conter um cotensoativo hidrofóbico (como exemplo, álcoois). No caso da inclusão do cotensoativo no sistema microemulsionado, a natureza química deste componente será de caráter não-iônico, ocorrendo a associação do cotensoativo ao tensoativo iônico, diminuindo desta forma, a repulsão entre as cabeças polares dos tensoativos, sendo este um fator adicional para a formação e estabilização da microemulsão. (Cunha Jr. *et al.*, 2003; Mehta *et al.*, 2000)

Na maior parte dos sistemas utiliza-se um álcool como cotensoativo, no entanto, aminas ou ácidos carboxílicos podem ser utilizados com a mesma finalidade (Cunha Jr. *et al.*, 2003). O cotensoativo ideal é aquele que apresenta pouca solubilidade nas fases óleo e água e dissolve apenas pequenas quantidades do tensoativo. (Leite, 1995)

#### **4.1.1.2. Microemulsões livres de surfactantes**

Pequenas regiões de microemulsões têm sido identificadas em sistemas contendo apenas três componentes: água, solvente orgânico ou amostra oleosa e um álcool de cadeia curta (como por exemplo, propan-1-ol, propan-2-ol ou álcool isopropílico). Comprovou-se que a estrutura do hidrocarboneto é de fundamental importância para a formação desse tipo de sistemas microemulsionados livres de surfactantes. (Khmelnitsky *et al.*, 1989)

Os álcoois apresentam características tensoativas mais efetivas que os surfactantes, ou seja, eles diminuem a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelo tensoativo comum. Ou seja, ele é capaz de promover uma efetiva e completa estabilização do sistema. Nestes sistemas, a região interfacial contém somente moléculas de álcool.

Mantendo-se constantes a pressão, a temperatura e a força iônica e com uma composição adequada, o sistema forma-se espontaneamente, quando a energia livre da interface está próxima a zero. Além disso, suas gotículas apresentam altos valores de ângulo de curvatura e de coeficiente de difusão devido às dimensões reduzidas da fase interna, levando a uma maior interação entre as fases. (Khmelnitsky *et al.*, 1989; Cunha Jr. *et al.*, 2003)

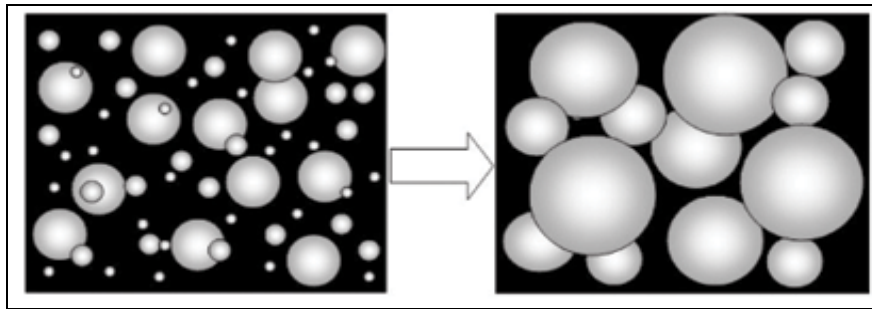
#### **4.2. QUEBRA DA MICROEMULSÃO**

Diferentes processos podem ser responsáveis pela desestabilização de uma microemulsão. Pode-se dizer que os fatores que influenciam a estabilidade das microemulsões são: (i) natureza física do filme interfacial, (ii) barreiras elétricas e/ou estéreas nas gotas dispersas, (iii) viscosidade da fase contínua, (iv) distribuição de tamanhos das gotas, (v) porcentagem de volume da fase interna e (vi) temperatura. (LISBÔA & LOH, s.d.)

Na extração induzida por quebra de microemulsão a quebra é induzida pela adição de um agente desestabilizante, no caso uma solução aquosa. Esse volume de solução adicionado ao sistema causa um distúrbio na interface, diminuindo a estabilidade do filme, e resultando na redução da estabilidade da microemulsão, levando a separação desta em duas fases através do processo de coalescência.

O processo de coalescência consiste em uma separação gravitacional, onde as gotículas microemulsionadas dispersas, sob influência da força de gravidade, se unem para formar gotículas maiores que eventualmente serão separadas da fase contínua (Figura 5). O tempo de coalescência (separação das fases) depende do tamanho da gota e das propriedades físicas do sistema líquido-líquido formado, podendo variar de poucos segundos até minutos. (Santos *et al.*, 2010)





**Figura 5.** Representação simplificada do processo de coalescência.

## **5. EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO: ESTUDO MODELO PARA A EXTRAÇÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE GASOLINA BRASILEIRA**

### **5.1. OBJETIVOS DO CAPÍTULO**

#### **5.1.1. Objetivo geral**

Empregar a extração induzida por quebra de microemulsão como método de tratamento das amostras de gasolina comum e aditivada para a extração e determinação de mercúrio por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS).

#### **5.1.2. Objetivos específicos**

(i) Otimizar o preparo das microemulsões, para a determinação de mercúrio, avaliando a influência dos seguintes parâmetros:

- ✓ Proporção entre os volumes de amostra e n-propanol;
- ✓ Concentração de ácido clorídrico;
- ✓ Tempo de agitação horizontal;
- ✓ Volume de água adicionado para a quebra.

(ii) Otimizar o sistema de geração de vapor frio para a determinação de mercúrio, avaliando a influência dos seguintes parâmetros:

- ✓ Volume da solução amostra;
- ✓ Natureza, concentração e volume do agente redutor.

(iii) Determinar as características analíticas do sistema de geração de vapor frio, como limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e estabilidade.

(iv) Avaliar as possíveis interferências de matriz sobre o sinal analítico.

(v) Aplicar a metodologia desenvolvida na determinação da concentração total de mercúrio em diversas amostras.

(vi) Avaliar a exatidão do método desenvolvido através do teste de recuperação do analito nas amostras.

## 5.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.2.1. Equipamentos

Todas as medições de absorvância foram realizadas em um sistema de geração de vapor frio acoplado a um espectrômetro de absorção atômica com chama, Varian, modelo AA240 FS, equipado com uma lâmpada de cátodo oco monoelementar (HCL) de mercúrio. As condições instrumentais empregadas na determinação de mercúrio são descritas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Condições do espectrômetro de absorção atômica com chama para a determinação de Hg.

Parâmetro	Valor
Comprimento de Onda (nm)	253,4
Corrente da Lâmpada (mA)	5,0
Largura da Fenda (nm)	1,0
Corretor de Fundo	Lâmpada de Deutério
Modo de Medição	Altura de Pico

Agitador Kline horizontal, modelo NT 151, com faixa de velocidade de 30 a 240 rpm, fornecido pela Nova Técnica (São Paulo, Brasil).

Balança analítica, modelo AUY 220, fornecido pela Shimadzu, com capacidade de 220 g e exatidão de 0,1 mg.

### 5.2.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com reagentes de grau analítico utilizados sem purificação adicional. Água ultrapura com aproximadamente  $18,2 \text{ M } \Omega \text{ cm}$  de resistividade, obtida em um sistema Direct-Q 3 fornecido pela Millipore (Milford, MA, EUA) foi utilizada na preparação de todas as soluções.

A solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Hg(II) foi fornecida pela SPEX (Metuchen, NJ, EUA). As soluções padrão com diferentes concentrações foram preparadas por diluição adequada da solução estoque, em água ultrapura, imediatamente antes da utilização.

A solução estoque de  $100 \text{ mg g}^{-1}$  de Hg, na forma de padrão organometálico, foi fornecida pela CONOSTAN (Bale, Canadá). Soluções padrão com diferentes concentrações de Hg organometálico foram preparadas por diluição adequada da solução estoque em hexano, grau HPLC (Tedia, Fairfield, OH, EUA) imediatamente antes da utilização.

As soluções de ácido clorídrico utilizadas em todos os estudos foram preparadas a partir de uma solução estoque de concentração  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , diluída da solução concentrada de 37% (m/m) fornecida pela Seastar Chemicals (Sidney, Canadá).

A solução de borohidreto de sódio foi preparada diariamente por dissolução de quantidades apropriadas de  $\text{NaBH}_4$  (SigmaAldrich, St. Louis, MO, EUA) em uma solução de hidróxido de sódio 0,05% (m/v).

A solução de cloreto estanooso foi preparada através da dissolução de quantidades apropriadas de  $\text{SnCl}_2$  (VETEC, Rio de Janeiro, Brasil) em uma solução de ácido clorídrico 10% (v/v).

O n-propanol empregado na formação das microemulsões foi fornecido pela Tedia (Fairfield, OH, EUA).

### 5.2.3. Descontaminação de materiais

A fim de evitar a contaminação nos experimentos e elevação dos valores de branco, todas as vidrarias e materiais plásticos utilizados no presente trabalho foram descontaminados. Todos foram cuidadosamente lavados com água ultrapura, seguido por imersão em uma solução de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) por, pelo menos, 24 h. Posteriormente, os materiais foram lavados várias vezes

com água ultrapura e secos em estufa a 50 °C (exceto material volumétrico) e armazenados em um local limpo até o seu uso.

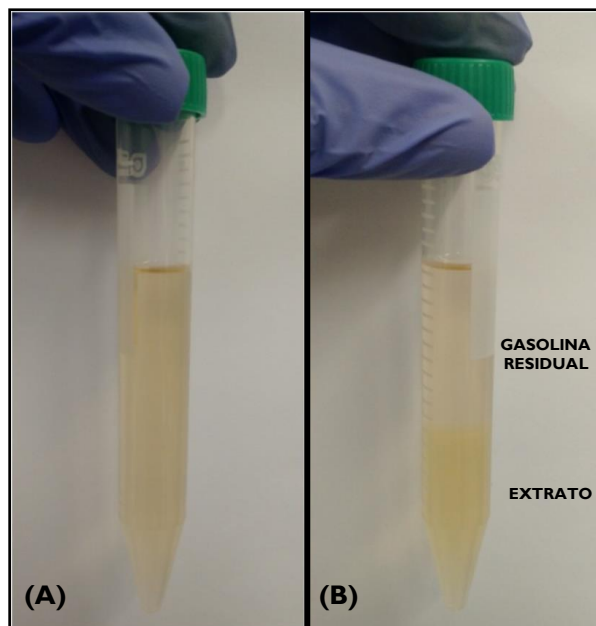
#### **5.2.4. Procedimento de amostragem**

Sete amostras de gasolina foram compradas em postos de revenda na cidade de Niterói/RJ, e todas apresentavam aproximadamente 25% (v/v) de etanol, conforme permitido pela legislação brasileira. Todas elas foram armazenadas em frascos de polietileno de baixa densidade e mantidas à temperatura ambiente no laboratório ( $21 \pm 2$  °C) sem exposição à luz solar.

#### **5.2.5. Procedimento para a extração de mercúrio a partir das amostras de gasolina comercial brasileira**

A extração do Hg a partir das amostras de gasolina foi realizada empregando a nova abordagem proposta neste trabalho, a extração induzida por quebra de microemulsão, que está baseada na formação de uma microemulsão da gasolina com uma solução extratora contendo ácido clorídrico e n-propanol, e a posterior quebra desta microemulsão, pela adição de um determinado volume de água.

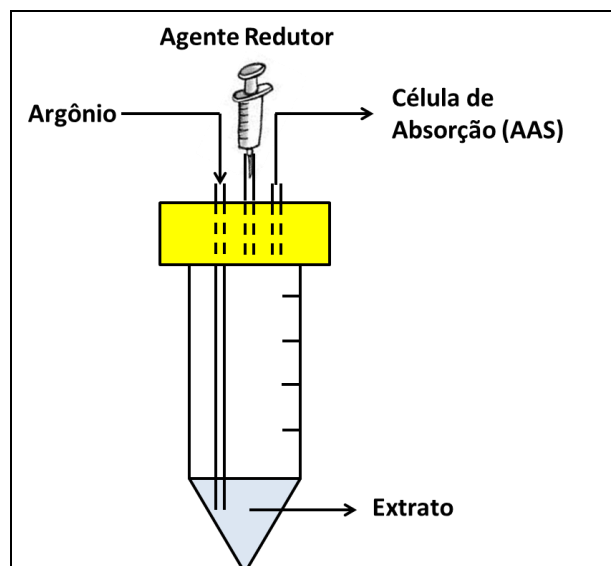
Numa primeira etapa há a formação da microemulsão, que foi obtida pela branda agitação de um determinado volume de gasolina, 0,10 mL de uma solução de ácido clorídrico e um volume complementar de n-propanol, para alcançar um volume final de 10 mL, em um tubo de polietileno do tipo falcon com 15 mL de capacidade. A microemulsão foi então submetida a agitação horizontal (à 110 rpm) por um determinado tempo, e neste estágio, ocorreu a extração do Hg presente na gasolina pela ação do ácido adicionado. Posteriormente, depois de decorridos alguns minutos, foi adicionado ao tubo, contendo a microemulsão, um determinado volume de água ultrapura, levando a quebra da microemulsão (em aproximadamente 40 segundos), e a consequente formação de duas fases distintas (Figura 6). Em seguida, com o uso de uma micropipeta a fase inferior foi retirada e um determinado volume do extrato foi introduzido no sistema de geração de vapor frio para a determinação do mercúrio.



**Figura 6.** Microemulsão nas condições otimizadas (A) antes e (B) após sua quebra pela adição de 0,30 mL de água ultrapura.

#### **5.2.6. Sistema de geração de vapor frio**

O sistema de geração de vapor frio foi construído no próprio laboratório e consiste de um tubo de polietileno de 50 mL de capacidade, onde um determinado volume do extrato obtido após a quebra das microemulsões foi adicionado. Logo após o sistema foi vedado, e um determinado volume de uma solução redutora foi adicionado, com o auxílio de uma seringa, dentro do tubo. A adição do agente redutor promove a redução dos íons  $\text{Hg(II)}$  presentes no extrato. O vapor de  $\text{Hg}^0$  gerado foi então conduzido, por um gás de arraste, no caso argônio, com 99,99% de pureza (Linde Gases, Macaé, Brasil), borbulhado através da solução, para a célula de absorção, posicionada no caminho óptico do espectrômetro. O sistema de geração de vapor frio empregado está representado na Figura 7.



**Figura 7.** Esquema representativo do sistema de geração de vapor frio.

### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O processo de otimização pode ser definido como o ato de melhorar o desempenho de um sistema, processo ou produto, a fim de obter o máximo benefício a partir deles. No campo da Química Analítica, a otimização está relacionada com o estabelecimento de condições experimentais em que um procedimento seja capaz de produzir a melhor resposta possível. Obviamente, a natureza da resposta varia de acordo com o tipo de procedimento e a finalidade para a qual a resposta é necessária. (Caldas *et al.*, 2011)

O presente capítulo foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira etapa, as condições de extração foram otimizadas. Neste caso, foram avaliados o efeito do volume da amostra (formação da microemulsão), a concentração da solução de HCl utilizada na preparação da microemulsão, o tempo de agitação horizontal após a sua formação e o volume de água adicionado para induzir a sua quebra.

Uma vez estabelecidas as melhores condições para a extração de Hg das amostras utilizando o método proposto, foram avaliadas as condições operacionais para o uso do sistema de geração de vapor frio construído no laboratório, a fim de alcançar a maior sensibilidade possível para as medidas de Hg. Neste contexto, a influência do volume da amostra, a concentração e natureza da solução redutora e o volume de solução redutora introduzida no sistema foram avaliados.

Uma amostra, enriquecida com  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg, na forma de composto organometálico, foi empregada em todos os estudos de otimização. A estratégia de otimização utilizada foi a univariada, e esta é caracterizada pelo monitoramento da influência de um fator de cada vez sobre uma resposta experimental. Em todos os experimentos a absorvância foi tomada como resposta analítica, e os sinais transientes foram medidos como altura de pico. Todas as medições foram realizadas em triplicata e seus respectivos desvios padrão foram considerados na análise dos resultados. Os resultados obtidos foram expressos em termos de sinal relativo, que é calculado em referência ao maior valor obtido.

### 5.3.1. Otimização das condições de extração

As condições experimentais iniciais utilizadas para a medição do Hg, empregando o sistema de geração de vapor frio desenvolvido no laboratório, foram estabelecidas com base no trabalho desenvolvido por Vicentino e colaboradores e são mostradas na Tabela 3. (Vicentino *et al.*, 2015)

**Tabela 3.** Condições experimentais empregadas no sistema de geração de vapor frio para a otimização das condições de extração.

Parâmetro	Valor
Volume de Amostra (mL)	1,5
Natureza do agente redutor	NaBH <sub>4</sub>
Concentração do agente redutor (% m/v)	0,5
Volume adicionado do agente redutor (mL)	0,1
Vazão do gás carreador - Argônio (mL min <sup>-1</sup> )	300

Os estudos seguintes foram realizados com o intuito de otimizar a metodologia da extração induzida por quebra de microemulsão para extração de Hg. O processo de otimização foi efetuado avaliando-se a eficiência de extração em função da magnitude do sinal de absorvância obtido para o Hg.

#### 5.3.1.1. Formação das microemulsões

Inicialmente, as condições adequadas para a preparação das microemulsões foram investigadas. Dessa forma, foram preparadas



microemulsões com proporções variáveis de amostra e n-propanol. O volume da fase aquosa (solução de HCl  $10 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi mantido constante em todos os experimentos (0,10 mL). As microemulsões preparadas sob diferentes condições foram quebradas pela adição de 0,2 mL de água ultrapura. A Tabela 4 mostra as proporções dos volumes empregados na preparação das microemulsões.

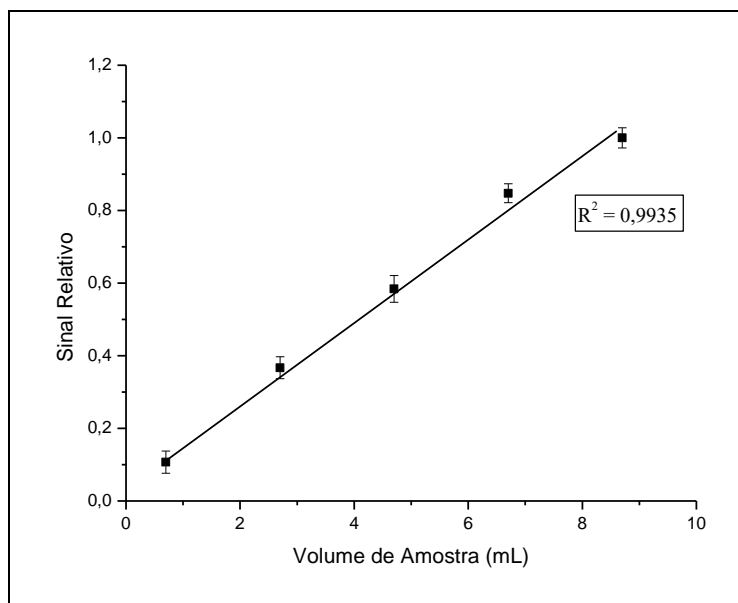
**Tabela 4.** Composições empregadas na avaliação da influência da proporção entre os volumes de amostra e n-propanol na formação da microemulsão.

<b>Volume de Gasolina (mL)</b>	<b>Volume de n-propanol (mL)</b>	<b>Volume de HCl (<math>10 \text{ mol L}^{-1}</math>) (mL)</b>
0,70	9,20	0,10
2,70	7,20	0,10
4,70	5,20	0,10
6,70	3,20	0,10
8,70	1,20	0,10
9,70 <sup>a</sup>	0,20 <sup>a</sup>	0,10 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nesta condição não foi possível a formação de uma microemulsão estável.

Como esperado, os sinais de Hg foram diretamente proporcionais ao volume de gasolina usado na preparação das microemulsões (Figura 8), indicando que a eficiência de extração do Hg das amostras foi constante, independente da composição da microemulsão.

É importante notar que não foi possível preparar microemulsões com a adição de 9,70 mL de gasolina, provavelmente devido ao volume muito baixo de cosolvente (n-propanol) empregado nesta situação. Assim, para trabalhar sob as condições de maior sensibilidade, foram preparadas microemulsões pela mistura de 8,70 mL de gasolina com 1,20 mL de n-propanol e 0,10 mL de uma solução de HCl.



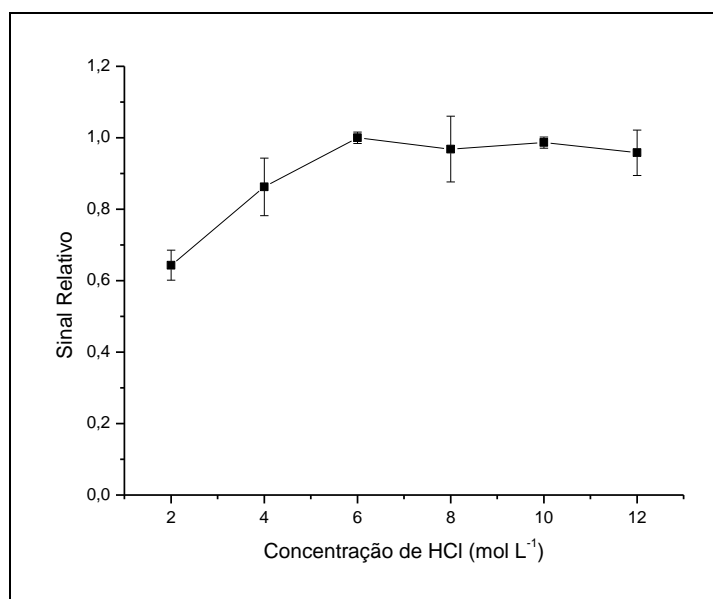
**Figura 8.** Influência do volume de amostra utilizado na preparação das microemulsões sobre a resposta analítica de Hg. As microemulsões foram preparadas conforme mostrado na Tabela 4.

### **5.3.1.2. Avaliação da influência da concentração do ácido clorídrico na extração**

Após a definição da composição da microemulsão, foi estudada a influência da concentração da solução de HCl, empregada como fase aquosa, sobre a extração do Hg. O ácido clorídrico desempenha um papel importante no procedimento proposto, pois é o responsável por promover a extração do Hg da fase orgânica (gasolina) para a fase aquosa / alcoólica (extrato).

É importante ressaltar que as condições de acidez do extrato podem influenciar significativamente na geração química de vapor do mercúrio, visto que a eficiência e a velocidade de decomposição do  $\text{NaBH}_4$  nos seus intermediários hidroborados, que são de fato as espécies responsáveis pela redução do metal, dependem diretamente da acidez do meio reacional.

O experimento foi realizado com o volume da solução de HCl mantido em 0,10 mL e sua concentração sendo avaliada na faixa de 0,1 a 12 mol  $\text{L}^{-1}$  (HCl concentrado). A quebra da microemulsão foi realizada com a adição de 0,2 mL de água ultrapura. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 9.



**Figura 9.** Influência da concentração de HCl na solução aquosa usada para a preparação da microemulsão sobre a resposta analítica de Hg.

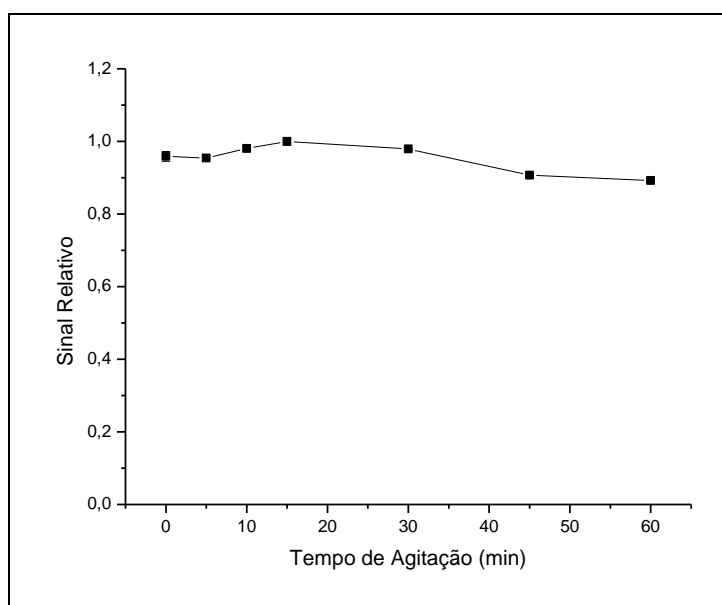
Os resultados obtidos indicam que a concentração da solução de ácido clorídrico empregada na formação da microemulsão influencia significativamente na magnitude dos sinais de absorvância, revelando a sua importância no processo de extração e redução do Hg no sistema de geração de vapor frio.

As microemulsões formadas com soluções de HCl em concentrações menores que 2,0 mol L<sup>-1</sup> não sofreram quebra nas condições empregadas. Este comportamento pode ser creditado ao efeito da concentração iônica na estabilidade da microemulsão. Com o aumento da concentração iônica, o processo de desestabilização pela adição de água é favorecido, pois a água adicionada tende a solvatar os íons em solução, deixando as micelas responsáveis pela microemulsificação.

Os maiores valores de resposta para o Hg foram encontrados quando soluções com 6 – 12 mol L<sup>-1</sup> de HCl foram usadas na preparação das microemulsões, o que representa concentrações finais na microemulsão na faixa de 0,06 – 0,12 mol L<sup>-1</sup>. A fim de garantir a extração total de Hg, foi selecionada a solução de 10 mol L<sup>-1</sup> de HCl para a realização de todos os experimentos posteriores.

### 5.3.1.3. Influência do tempo de agitação da microemulsão na extração

A extração induzida por quebra de microemulsão baseia-se na transferência do analito da fase orgânica para as microgotículas aquosas dispersas na gasolina. Este processo depende do tempo de contato entre as duas fases. A fim de avaliar o tempo necessário para alcançar a máxima eficiência de extração de Hg, ou seja, a máxima transferência, um experimento foi realizado. As microemulsões foram preparadas sob as condições otimizadas (8,70 mL de amostra + 1,20 mL de n-propanol + 0,10 mL de solução de HCl 10 mol L<sup>-1</sup>) e agitadas horizontalmente (à 110 rpm) por até 60 min. A quebra da microemulsão foi realizada com a adição de 0,2 mL de água ultrapura. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 10.

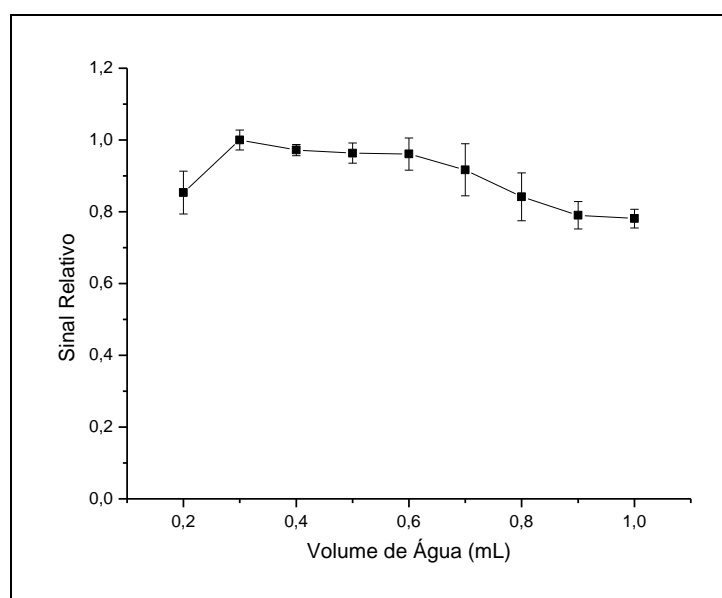


**Figura 10.** Efeito da variação do tempo de agitação da microemulsão antes da quebra na extração do mercúrio.

Foi observado que o tempo de agitação não exerce influência significativa sobre a magnitude dos sinais de absorvância, o que indica que a transferência do Hg a partir da gasolina para as gotículas aquosas deve ocorrer instantaneamente. Mesmos assim, foi selecionado o tempo de 15 minutos, a fim de garantir a total recuperação do Hg presente na gasolina, mesmo quando em concentrações superiores na amostra.

#### 5.3.1.4. *Influência do volume de água adicionado para a quebra da microemulsão*

O volume de água utilizado para a quebra da microemulsão está relacionado com a eficiência da quebra (desestabilização da microemulsão) e também com a diluição do extrato final. Um experimento foi realizado, na faixa de 0,2 a 1,0 mL, para avaliar a influência do volume de água ultrapura adicionada à microemulsão. Em todos os experimentos, a extração foi realizada empregando as condições otimizadas e a microemulsão foi submetida a 15 minutos de agitação horizontal (à 110 rpm). Não foi possível realizar a quebra da microemulsão com a adição de volumes de água inferiores a 0,2 mL. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 11.



**Figura 11.** Influência do volume de água ultrapura adicionado para a quebra da microemulsão.

Avaliando os resultados obtidos foi possível perceber que o volume de água adicionado à microemulsão influencia consideravelmente na magnitude dos sinais, e que a maior resposta para o Hg foi observada quando 0,3 mL de água foi empregada para a quebra da microemulsão. Além deste volume, foi observada uma diminuição contínua na resposta do Hg, provavelmente devido à diluição imposta sobre o extrato final.

O volume de água não apresentou influência sobre o tempo observado para a separação das fases (quebra da microemulsão), que foram todos aproximadamente na faixa de 30 a 60 segundos. Com base nesses resultados, o volume de 0,3 mL de água foi escolhido como ótimo para induzir a quebra da microemulsão. Sob esta condição, foi obtido um volume final de extrato de  $4,0 \pm 0,1$  mL.

#### **5.3.1.5. Resumo das condições otimizadas para a extração de Hg**

Diante dos resultados obtidos na otimização, todas as análises subsequentes foram realizadas pela formação da microemulsão com a adição de 8,70 mL de gasolina, 0,10 mL de uma solução de ácido clorídrico  $10 \text{ mol L}^{-1}$  e 1,20 mL de n-propanol. Posteriormente, a microemulsão foi agitada horizontalmente à 110 rpm por 15 minutos, após os quais foi adicionado a esta 0,3 mL de água ultrapura, a fim de possibilitar a separação das fases. Em seguida, um determinado volume da fase aquosa/alcoólica (extrato) obtida após a quebra da microemulsão foi coletada e utilizada para a determinação do mercúrio no sistema de geração de vapor frio acoplado ao espectrômetro de absorção atômica.

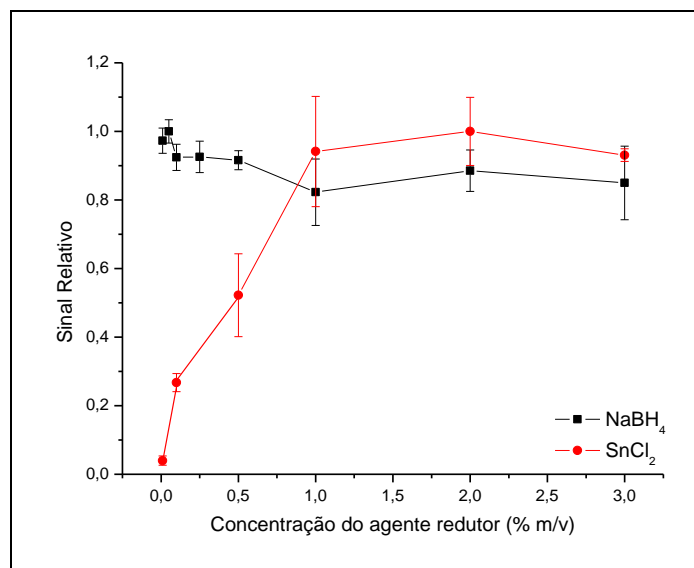
#### **5.3.2. Otimização do sistema de geração de vapor frio**

Uma vez estabelecidas as melhores condições para a extração do mercúrio das amostras de gasolina, a próxima etapa do trabalho pré-definida foi otimizar as condições operacionais para a medição de Hg por CV AAS, usando o sistema geração de vapor frio desenvolvido no laboratório, a fim de alcançar a maior sensibilidade possível.

Embora essas condições já estivessem otimizadas em um trabalho anterior (Vicentino *et al.*, 2015), elas foram reavaliadas a fim de ajustá-las à composição diferente dos extratos obtidos no presente trabalho. Para isso foram estudadas algumas variáveis, como a natureza e concentração do agente redutor ( $\text{SnCl}_2$  ou  $\text{NaBH}_4$ ), o volume de solução redutora adicionado para gerar o vapor frio de Hg e o volume do extrato inserido no sistema.

### 5.3.2.1. Influência da natureza e concentração do agente redutor

Primeiramente, foi avaliada a influência da natureza e concentração do agente redutor empregado para a geração do vapor frio de Hg, uma vez que este processo é dependente da adição de uma quantidade adequada desse agente para reduzir o Hg(II) presente nos extratos em Hg elementar gasoso. Os reagentes  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{NaBH}_4$  foram avaliados como agentes redutores, e foram adicionados ao sistema de geração de vapor frio, em seu devido tempo, como soluções com concentrações na faixa de 0,01 a 3% (m/v). Na Figura 12 são mostrados os resultados obtidos e as condições experimentais nas quais o estudo foi realizado.



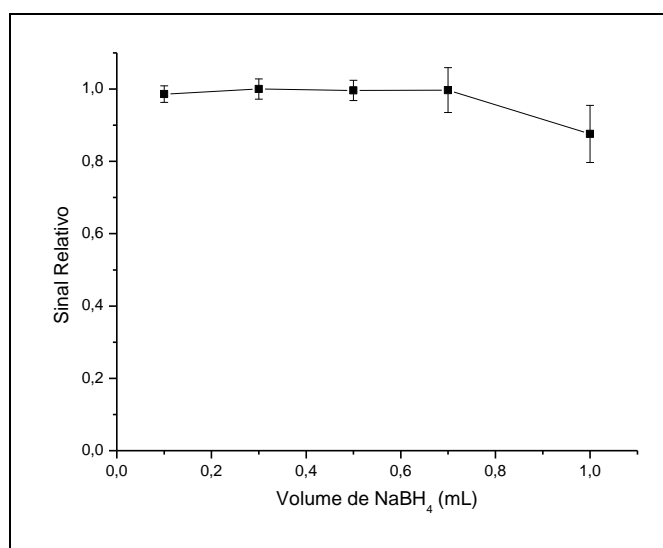
**Figura 12.** Influência da natureza e concentração do agente redutor no sinal de Hg obtido com o sistema de geração de vapor frio. Volume do extrato da amostra = 2,0 mL, volume da solução de agente redutor = 0,3 mL e vazão do gás carreador (Ar) = 300 mL min<sup>-1</sup>.

Os resultados indicaram que ambos os reagentes poderiam ser empregados para a geração de vapor frio de Hg, uma vez que respostas significativas foram observadas quando os dois agentes redutores foram utilizados. No entanto, com o uso do  $\text{NaBH}_4$  foi possível obter um sinal praticamente constante ao longo de toda a faixa de concentração estudada, o que melhora a robustez do método. Dessa forma, este foi escolhido como ótimo para o sistema.

A redução do metal se deu de melhor forma com o emprego do  $\text{NaBH}_4$  na concentração de 0,05% (m/v), já que um maior sinal analítico foi observado, logo esta foi escolhida como ótima. Essa concentração providencia quantidade suficiente para a redução eficiente do mercúrio presente nos extratos. Vale destacar que um aumento da concentração do redutor causou uma leve redução do sinal, isto pode ser explicado pelo fato de que quanto maior a concentração de  $\text{NaBH}_4$ , maior é a produção de gás hidrogênio no meio reacional, o que leva a um aumento da vazão do gás carreador, acarretando na diluição do mercúrio gasoso presente na célula, causando uma diminuição do sinal analítico.

### 5.3.2.2. *Influência do volume da solução redutora*

Outra importante variável avaliada foi o volume de solução de  $\text{NaBH}_4$  adicionado ao sistema. Grandes volumes de solução de  $\text{NaBH}_4$  adicionados podem aumentar o volume total da solução dentro do sistema, diminuindo assim a taxa de evolução do Hg gasoso e, conseqüentemente, diminuindo a altura do pico. Assim, a fim de investigar a influência deste parâmetro, foram adicionados diferentes volumes da solução de  $\text{NaBH}_4$  0,05% (m/v) para a redução do Hg(II). Na Figura 13 são mostrados os resultados obtidos e as condições experimentais nas quais o estudo foi realizado.



**Figura 13.** Influência do volume de  $\text{NaBH}_4$  0,05% (m/v) adicionado no sinal de Hg obtido com o sistema de geração de vapor frio. Volume do extrato da amostra = 2,0 mL e vazão do gás carreador (Ar) = 300 mL  $\text{min}^{-1}$ .

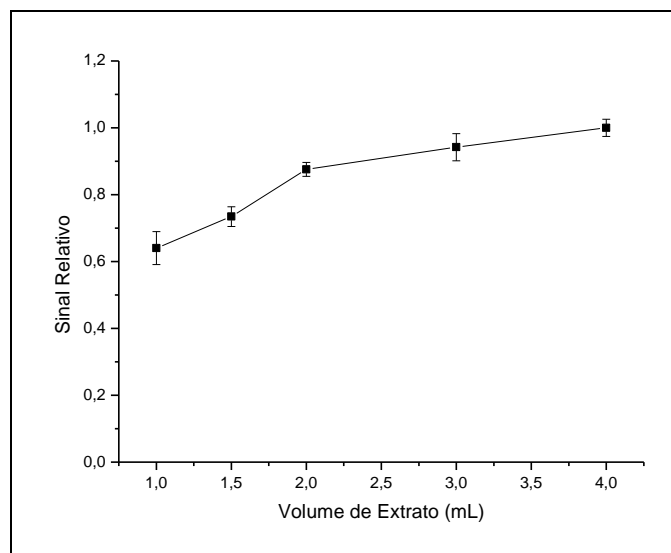


Analisando os resultados obtidos, foi observado que os sinais de Hg permaneceram constantes com o aumento do volume da solução redutora adicionado ao sistema até 0,7 mL. Foi observada uma pequena diminuição do sinal de Hg, de aproximadamente 12% inferior, quando o volume da solução de NaBH<sub>4</sub> adicionado foi de 1 mL. A redução do sinal está provavelmente relacionada com o maior volume de solução no interior do sistema, o que diminui a taxa de liberação do Hg gasoso elementar, ocasionando o alargamento do pico de absorvância obtido. Com esses resultados, foi escolhido como ótimo o volume de 0,3 mL da solução de NaBH<sub>4</sub> 0,05% (m/v) para a redução do Hg(II).

#### **5.3.2.3. *Influência do volume do extrato na medição do Hg***

Em geral, o volume do extrato de amostra inserido no sistema de geração de vapor frio tem uma influência notável sobre a sensibilidade, uma vez que a quantidade de analito definido para a medição aumenta com o aumento do volume da amostra. Por outro lado, um volume excessivo pode resultar na diminuição da eficiência do sistema, que está relacionada com a cinética de reação e liberação do vapor atômico de Hg. Assim, a avaliação da influência deste parâmetro é de fundamental importância para a obtenção de uma maior sensibilidade para o sistema.

Este estudo foi realizado com o intuito de verificar a influência do volume do extrato da amostra sobre o sistema de geração de vapor frio para a determinação de mercúrio. Foram adicionados volumes do extrato na faixa de 1 a 4 mL. Na Figura 14 são mostrados os resultados obtidos e as condições experimentais nas quais o estudo foi realizado.



**Figura 14.** Influência do volume de extrato da amostra empregado na medição do Hg. Agente redutor = solução de  $\text{NaBH}_4$  0,05% (m/v), volume de solução redutora = 0,3 mL e vazão do gás carreador (Ar) = 300 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Analisando os resultados obtidos foi observado que houve um aumento linear do sinal analítico com o aumento do volume de extrato inserido no sistema, até 2 mL. Para volumes superiores, os sinais aumentaram, mas a uma taxa menor, indicando que, sob essas condições, o aumento do volume de extrato introduzido afeta a liberação do vapor atômico de Hg da fase líquida. Dessa forma, foi definido o volume de extrato de 1,5 mL para o método, permitindo assim a medida de mais de uma réplica para cada extrato obtido após a aplicação da EIMB.

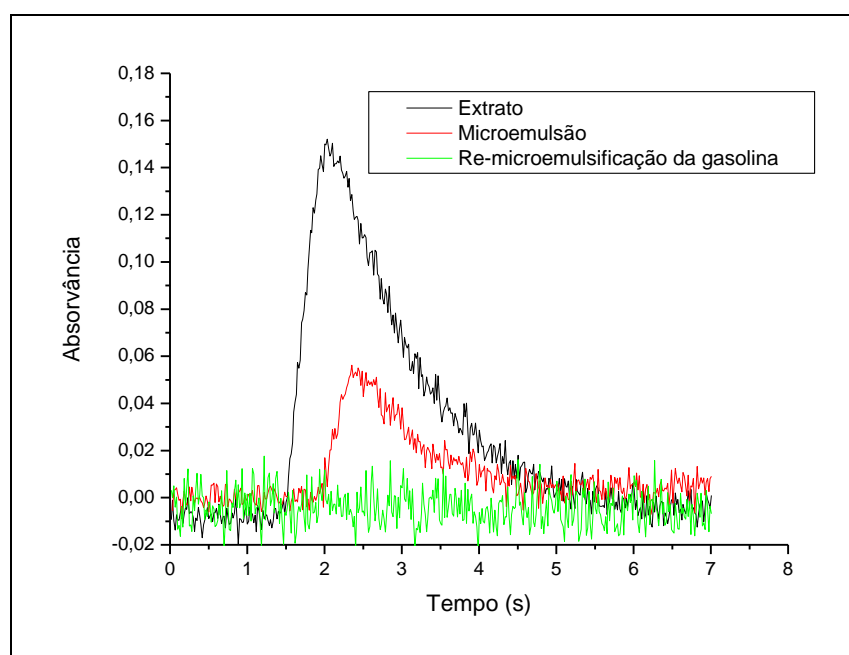
#### **5.3.2.4. Resumo das condições otimizadas para a medição do Hg nos extratos por CV AAS**

Após o estudo de todas as variáveis do sistema, ele passou a ser operado com 1,5 mL do extrato obtido após a quebra das microemulsões e 0,3 mL de uma solução de  $\text{NaBH}_4$  0,05% (m/v) a uma vazão de 300 mL  $\text{min}^{-1}$  do gás carreador (Argônio).

#### **5.3.3. Avaliação da eficiência de extração**

Depois de definir as condições ótimas para a aplicação da EIMB às amostras de gasolina, foi realizado um experimento para avaliar se o método

proposto era eficiente para realizar a extração do Hg da gasolina para a fase álcool/água. Neste experimento, uma amostra de gasolina fortificada com  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio, na forma de padrão organometálico, foi microemulsificada seguindo as condições otimizadas. Em seguida, um volume de 2 mL da microemulsão formada foi separado para ser diretamente introduzido no sistema de geração de vapor frio. Os 8 mL restantes da microemulsão foram submetidos ao método proposto, ou seja, foram quebrados, levando a formação de duas fases: (i) a fase superior - gasolina residual e (ii) a fase inferior - álcool/água contendo o Hg extraído. A fase inferior (extrato) foi coletada para ser diretamente introduzida no sistema, e a gasolina residual foi re-microemulsificada, seguindo as condições previamente estabelecidas. Posteriormente, foram separados 2,0 mL dessa segunda microemulsão para ser introduzido no sistema. Os sinais obtidos para a medição de Hg nas três soluções foram registrados (Figura 15).



**Figura 15.** Perfis dos sinais analíticos de Hg obtidos para o extrato da amostra, a introdução direta da microemulsão e a re-microemulsificação da gasolina residual. A amostra S1 foi fortificada com  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Como mostrado na Figura 15, a introdução direta da microemulsão original da gasolina resultou em um sinal significativo de Hg, mostrando que foi possível medir o analito por introdução direta das amostras sob a forma de

microemulsão. Entretanto, o sinal obtido pela introdução do extrato álcool/água, resultante da aplicação da EIMB, foi mais de duas vezes superior ao observado para a introdução direta da microemulsão, demonstrando que o Hg foi, de fato, transferido para essa fase e que uma pré-concentração do analito foi alcançada. Finalmente, a gasolina re-microemulsificada foi introduzida no sistema. Neste caso, o sinal não diferiu do ruído instrumental, indicando que a gasolina estava realmente livre de Hg. Esses resultados mostraram, sem dúvida, que o procedimento proposto foi eficiente na extração do mercúrio a partir das amostras de gasolina.

O experimento descrito acima foi empregado em todas as amostras, e a Tabela 5 apresenta os valores dos sinais analíticos (em absorvância) obtidos para cada uma delas. Se considerarmos os fatores de pré-concentração (FPC) e os valores obtidos com a introdução direta das respectivas microemulsões, o método de extração proposto se mostra, não só eficiente, como também quantitativo.

O fator de pré-concentração depende diretamente do volume de etanol presente originalmente nas amostras, e por isso mostra-se variável.

**Tabela 5.** Fator de pré-concentração e sinais de absorvância para o extrato, a microemulsão e a re-microemulsificação da gasolina residual obtidos para cada amostra. Os valores são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=3).

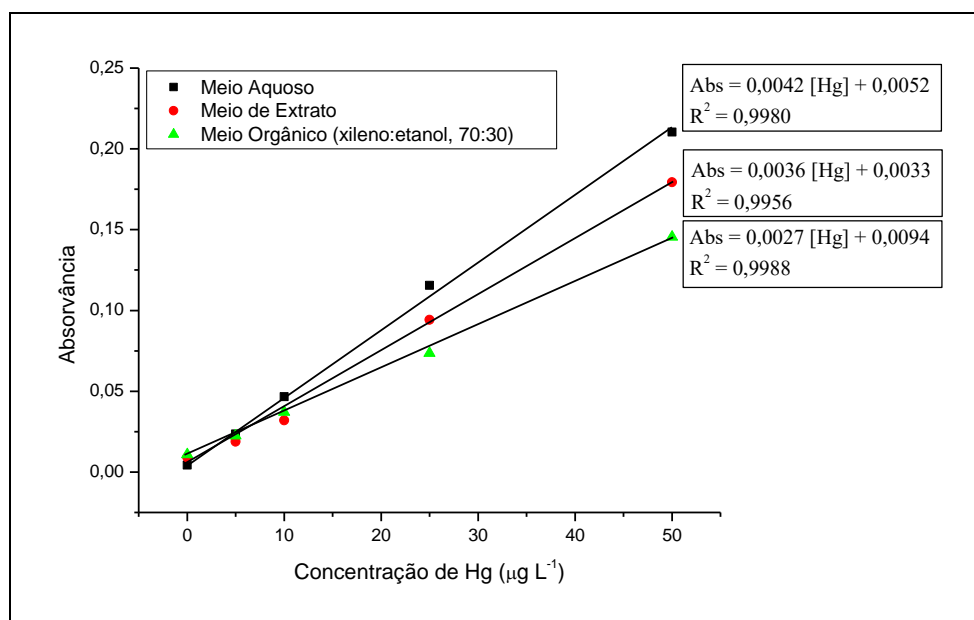
Amostra	FPC	Extrato	Microemulsão	Re-microemulsificação
S1	2,9	0,1379 $\pm$ 0,0014	0,0442 $\pm$ 0,0013	0,0041 $\pm$ 0,0018
S2	2,3	0,1214 $\pm$ 0,0045	0,0492 $\pm$ 0,0007	0,0083 $\pm$ 0,0004
S3	2,9	0,1305 $\pm$ 0,0042	0,0435 $\pm$ 0,0016	0,0049 $\pm$ 0,0011
S4	3,2	0,1496 $\pm$ 0,0074	0,0493 $\pm$ 0,0042	0,0039 $\pm$ 0,0001
S5	2,0	0,1232 $\pm$ 0,0015	0,0622 $\pm$ 0,0013	0,0080 $\pm$ 0,0001
S6	2,3	0,1085 $\pm$ 0,0009	0,0471 $\pm$ 0,0011	0,0054 $\pm$ 0,0005

#### 5.3.4. Avaliação da estratégia de calibração

Um dos principais problemas observados na análise desse tipo de amostra é a escolha correta da estratégia de calibração. Devido à composição variável de cada amostra, a composição final dos extratos tende a ser

diferente, causando graves problemas no processo de calibração.

Em primeiro lugar, foi comparada a inclinação de três curvas construídas em diferentes meios, a fim de avaliar a possibilidade da utilização de curvas preparadas em um meio controlado no laboratório. Foram preparadas as soluções padrão em: (i)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução de HCl, (ii) em uma mistura de xileno:etanol (70:30) e (iii) em um extrato obtido após a aplicação da EIMB na amostra S1. Em todos os casos, o Hg foi incorporado nas soluções na forma de padrão inorgânico Hg(II), na gama de concentrações de 5 a  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . As curvas construídas são mostradas na Figura 16.



**Figura 16.** Curvas construídas com a adição de padrão inorgânico de Hg(II) em meio aquoso (solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), em meio orgânico (xileno:etanol, 70:30) e em meio do extrato (amostra S1).

Foram observadas diferenças significativas nas inclinações das curvas. A inclinação da curva analítica em meio aquoso ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução de HCl) foi de  $0,0042 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto que a inclinação da curva em meio orgânico (xileno:etanol, 70:30) foi de  $0,0027 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Como esperado, a curva preparada no meio do extrato obtido a partir da amostra S1 apresentou um valor intermediário de inclinação ( $0,0036 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), uma vez que o extrato é composto basicamente por água e solventes orgânicos (n-propanol e etanol).

Estes resultados demonstraram que não seria possível calibrar o método usando soluções padrão preparadas, quer em meio aquoso ou orgânico.

Em segundo lugar, foram comparadas as inclinações de curvas preparadas pela adição de padrão inorgânico de Hg(II) nos extratos obtidos a partir da aplicação da EIMB em seis amostras diferentes de gasolina brasileira. As equações das curvas são mostradas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Equações e coeficiente de correlação das curvas preparadas no meio dos extratos das amostras de gasolina.

Amostra	Equação	R <sup>2</sup>
S1	Abs = 0,0036 [Hg] – 0,0012	0,9970
S2	Abs = 0,0039 [Hg] + 0,0002	0,9985
S3	Abs = 0,0039 [Hg] – 0,0004	0,9989
S4	Abs = 0,0035 [Hg] + 0,0022	0,9976
S5	Abs = 0,0039 [Hg] – 0,0033	0,9932
S6	Abs = 0,0033 [Hg] + 0,0016	0,9990

Como pode ser observado, as inclinações não variaram significativamente, já que todas apresentaram valores entre 0,0033 e 0,0039  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Dessa forma, a estratégia escolhida foi a de calibração por correspondência de matriz, usando a curva analítica preparada com o extrato obtido a partir da amostra S1 (livre de Hg), que apresentou valor de inclinação intermediário (0,0036  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), como mostrado na Tabela 6.

### 5.3.5. Características analíticas

As características analíticas do método foram obtidas empregando a curva analítica preparada pela adição de padrão inorgânico de Hg(II) no extrato obtido a partir da aplicação do procedimento da EIMB na amostra S1. A curva de calibração típica apresentou a seguinte equação:  $A = 0,0036 [\text{Hg } (\mu\text{g L}^{-1})] - 0,0012$ ,  $r^2 = 0,9970$ , onde A é a absorvância medida como altura do pico. Os limites de detecção ( $3\sigma$ ) e quantificação ( $10\sigma$ ) foram calculados a partir do desvio padrão de dez medidas do ensaio em branco (extrato isento de Hg) e seguindo a recomendação de Miller e Miller. (Miller *et al.*, 1993) Portanto, o limite de detecção do método foi de 0,9  $\mu\text{g L}^{-1}$  e o limite de quantificação foi de

2,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A precisão foi estimada a partir de dez determinações independentes em um extrato obtido a partir da aplicação da EIMB na amostra (S4) fortificada com 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Hg, adicionado como padrão organometálico. A precisão observada para o método sob estas condições foi de 4,8%.

### **5.3.6. Avaliação do método**

A fim de avaliar a aplicabilidade da metodologia proposta em determinações quantitativas de mercúrio em amostras de gasolina e a exatidão do método, foram realizados testes de recuperação do metal nas amostras. Os testes foram efetuados fortificando-se as amostras de gasolina com uma determinada quantidade de mercúrio, na forma de padrão organometálico, em três níveis de concentração: 5, 25 e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Logo após a adição do padrão às amostras, as mesmas foram submetidas ao método de extração induzida por quebra de microemulsão e, em seguida, os extratos obtidos foram inseridos no sistema de geração de vapor frio acoplado ao espectrômetro de absorção atômica. Todas as determinações foram realizadas em triplicata e foram aplicadas seguindo a metodologia otimizada. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Foi possível observar que o método de extração proposto apresentou alta eficiência para a extração de Hg a partir de amostras de gasolina, uma vez que os percentuais de recuperação variaram entre 88 e 109%. Os resultados obtidos no ensaio de recuperação demonstraram que a calibração por correspondência de matriz pode ser empregada na determinação de Hg em amostras de gasolina.

**Tabela 7.** Resultados obtidos no teste de recuperação aplicado às amostras de gasolina brasileira. Os valores são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

Amostra	Hg adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Hg recuperado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
<b>S<sub>1</sub></b>	5	4,6 $\pm$ 0,4	92
	25	24,6 $\pm$ 0,9	98
<b>S<sub>2</sub></b>	5	4,4 $\pm$ 0,3	88
	50	54,4 $\pm$ 3,5	109
<b>S<sub>3</sub></b>	5	5,4 $\pm$ 0,3	108
	50	46,6 $\pm$ 1,4	93
<b>S<sub>4</sub></b>	5	4,5 $\pm$ 0,1	90
	25	26,7 $\pm$ 1,2	107
<b>S<sub>5</sub></b>	5	5,0 $\pm$ 0,4	100
	25	27,0 $\pm$ 2,0	108
<b>S<sub>6</sub></b>	5	4,8 $\pm$ 0,3	96
	25	27,5 $\pm$ 1,8	109

#### 5.4. CONCLUSÕES

Neste estudo, a extração induzida por quebra de microemulsão (EIQM) foi proposta e aplicada pela primeira vez, para a extração de Hg a partir de amostras de gasolina brasileira, sendo o Hg presente no extrato, medido por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS).

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento e otimização da metodologia proposta indicaram que esta pode ser muito útil para a extração e determinação de metais em líquidos orgânicos, pois o método foi aplicado com sucesso na extração de Hg. Especial atenção deve ser dada à extrema simplicidade e rapidez do processo experimental, que pode ser concluído em não mais que 20 minutos, resultando em maior produtividade.



## **6. EMPREGO DA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO NA DETERMINAÇÃO DE Mg, Mn E Zn EM AMOSTRAS DE GASOLINA COMERCIAL POR F AAS**

### **6.1. OBJETIVOS DO CAPÍTULO**

#### **6.1.1. Objetivo geral**

Aplicar e otimizar a técnica da extração induzida por quebra de microemulsão para a extração e determinação de Mg, Mn e Zn em amostras de gasolina automotiva brasileira empregando a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

#### **6.1.2. Objetivos específicos**

(i) Otimizar o preparo das microemulsões, para a extração de magnésio, manganês e zinco, avaliando a influência dos seguintes parâmetros:

- ✓ Proporção entre os volumes de amostra e dispersante (álcool de cadeia curta);
- ✓ Natureza do dispersante;
- ✓ Concentração e natureza da solução extratora ácida;
- ✓ Tempo de agitação horizontal;
- ✓ Volume e natureza da solução aquosa adicionada para a quebra.

(ii) Estabelecer as melhores condições de calibração para o método proposto, a fim de minimizar as possíveis interferências de matriz sobre o sinal analítico, para a determinação de magnésio, manganês e zinco por F AAS, avaliando a influência dos seguintes parâmetros:

- ✓ Taxa de fluxo de aspiração da solução amostra;
- ✓ Natureza da solução empregada na calibração.

(iii) Determinar as características analíticas do método, como limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e estabilidade.

(iv) Aplicar a metodologia proposta para a extração e determinação de magnésio, manganês e zinco em diversas amostras de gasolina por F AAS.

(vi) Avaliar a exatidão do método desenvolvido através do teste de recuperação dos analitos nas amostras.

## 6.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 6.2.1. Equipamentos

Todas as medições de absorvância para o Mg, Mn e Zn foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama, Varian, modelo AA240 FS, equipado com lâmpadas de cátodo oco monoelementar de cada analito. As condições instrumentais empregadas na determinação de magnésio, manganês e zinco são encontradas na Tabela 8.

**Tabela 8.** Condições do espectrômetro de absorção atômica com chama para a determinação de Mg, Mn e Zn.

Parâmetro	Valor		
	Mg	Mn	Zn
Comprimento de Onda (nm)	285,2	279,5	213,9
Corrente da Lâmpada (mA)	4,0	5,0	5,0
Largura da Fenda (nm)	0,5	0,2	1,0
Corretor de Fundo	Lâmpada de Deutério		
Modo de Medição	Altura de Pico		

Uma chama de ar-acetileno azul clara para a atomização foi obtida pela mistura de 2,0 L min<sup>-1</sup> de acetileno (99,99% de pureza, Linde Gases, Macaé, Brasil) com 13,5 L min<sup>-1</sup> de ar comprimido.

Agitador horizontal Roller Mixer, modelo MR-II, com faixa de velocidade de 30 a 240 rpm, fornecido pela Biomixer (Curitiba, Brasil).

Balança analítica, modelo AUY 220, fornecido pela Shimadzu, com capacidade de 220 g e exatidão de 0,1 mg.

### **6.2.2. Reagentes e soluções**

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com reagentes de grau analítico utilizados sem purificação adicional. Água ultrapura com aproximadamente 18,2 M Ω cm de resistividade, obtida em um sistema Direct-Q 3 fornecido pela Millipore (Milford, MA, EUA) foi utilizada na preparação de todas as soluções.

As soluções estoque aquosas de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Mg, Mn e Zn foram fornecidas pela Sigma Aldrich (Steinheim, Alemanha). As soluções padrão com diferentes concentrações para cada analito foram preparadas por diluição adequada da solução estoque, em água ultrapura, imediatamente antes da utilização.

As soluções estoque de 100 mg Kg<sup>-1</sup> de Mg, Mn e Zn, na forma de padrão organometálico, foram fornecidas pela CONOSTAN (Bale, Canadá). Soluções padrão com diferentes concentrações dos analitos na forma organometálica foram preparadas por diluição adequada da solução estoque em xileno (Tedia, Fairfield, OH, EUA) imediatamente antes da utilização.

As soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico utilizadas nos estudos foram preparadas por diluição adequada em água ultrapura diretamente da solução concentrada de 37% (m/m) e 65% (m/m), respectivamente, fornecidas pela Tedia (Fairfield, OH, EUA).

Os álcoois de cadeia curta empregados na formação das microemulsões, etanol, 1-propanol e isopropanol foram fornecidos pela Tedia (Fairfield, OH, EUA).

### **6.2.3. Descontaminação de materiais**

A fim de evitar a contaminação nos experimentos e elevação dos valores de branco, todas as vidrarias e materiais plásticos utilizados no presente trabalho foram descontaminados. Todos foram cuidadosamente lavados com água ultrapura, seguido por imersão em uma solução de HNO<sub>3</sub> 10% v/v por, pelo menos, 24 h. Posteriormente, os materiais foram lavados várias vezes com água ultrapura e secos em estufa a 50 °C (exceto material volumétrico) e armazenados em um local limpo até o seu uso.

### **6.2.4. Procedimento de amostragem**

Cinco amostras de gasolina automotiva foram compradas em postos de revenda na cidade de Niterói/RJ, e todas apresentavam aproximadamente 25% (v/v) de etanol, conforme permitido pela legislação brasileira. Todas elas foram armazenadas em frascos de vidro escuro e mantidas à temperatura ambiente no laboratório (21 ± 2 °C) sem exposição à luz solar.

### **6.2.5. Procedimento para a extração de magnésio, manganês e zinco a partir das amostras de gasolina comercial brasileira**

A extração do Mg, Mn e Zn a partir das amostras de gasolina foi realizada empregando o método da extração induzida por quebra de microemulsão, que pode ser dividido basicamente em duas etapas: (i) formação da microemulsão e (ii) quebra da microemulsão. Na primeira etapa foi formada uma microemulsão pela mistura de um determinado volume de gasolina com 0,10 mL de uma solução aquosa ácida e um volume complementar de um álcool de cadeia curta, para alcançar um volume final de 10 mL, em um tubo de polietileno do tipo falcon com 15 mL de capacidade. A microemulsão foi então submetida a agitação horizontal (à 110 rpm) por um determinado tempo, e neste estágio, ocorre a extração dos metais presentes na gasolina pela ação do ácido adicionado. Posteriormente, foi adicionado ao tubo, contendo a microemulsão, um determinado volume de uma solução aquosa, levando a quebra da microemulsão, e a conseqüente formação de duas fases distintas. Em seguida, com o uso de uma micropipeta a fase inferior foi retirada e levada para análise por aspiração direta no F AAS.

### 6.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desenvolvimento e a otimização do método de extração proposto neste trabalho foram realizados utilizando uma amostra de gasolina enriquecida com 0,50 mg L<sup>-1</sup> de Mg e Mn, e 0,35 mg L<sup>-1</sup> de Zn, na forma de compostos organometálicos. A estratégia de otimização utilizada foi a univariada. Em todos os experimentos a absorvância foi tomada como resposta analítica, e os sinais contínuos obtidos foram medidos como altura de pico. Todas as medições foram realizadas em triplicata e seus respectivos desvios padrão foram considerados na análise dos resultados. Os resultados obtidos foram expressos em termos de absorvância e de sinal relativo, que é calculado em referência ao maior valor obtido.

#### 6.3.1. Otimização das condições de extração

Com o intuito de otimizar a metodologia da extração induzida por quebra de microemulsão para extração de Mg, Mn e Zn a partir de amostras de gasolina comercial, foram estudados o efeito da natureza e do volume do agente dispersante (álcool de cadeia curta) na formação da microemulsão, a natureza e a concentração da solução ácida empregada na extração, o tempo de agitação da microemulsão e o volume e natureza da solução aquosa adicionada para a quebra. O processo de otimização foi efetuado avaliando-se a eficiência de extração em função da magnitude do sinal de absorvância obtido para cada analito.

##### 6.3.1.1. *Formação das microemulsões: influência da natureza e do volume do álcool de cadeia curta empregado na dispersão*

Inicialmente foi avaliado o uso de três diferentes álcoois de cadeia curta, etanol, 1-propanol e isopropanol, como agentes dispersantes para formação das microemulsões. Simultaneamente, foi investigado a melhor relação volumétrica amostra/álcool a ser empregada para a formação das mesmas.

Dessa forma, foram preparadas microemulsões (com volume final de 10 mL) com proporções variáveis de amostra e álcool. O volume da fase aquosa (solução de HNO<sub>3</sub> 50% (v/v)) foi mantido constante em todos os experimentos (0,10 mL). As microemulsões preparadas sob diferentes condições foram agitadas horizontalmente à 110 rpm por 5 minutos e posteriormente foram

quebradas pela adição de 0,2 mL de água ultrapura. Os experimentos foram realizados separadamente para cada metal. A Tabela 9 mostra as proporções dos volumes empregados na preparação das microemulsões.

**Tabela 9.** Composição volumétrica empregada na formação das microemulsões.

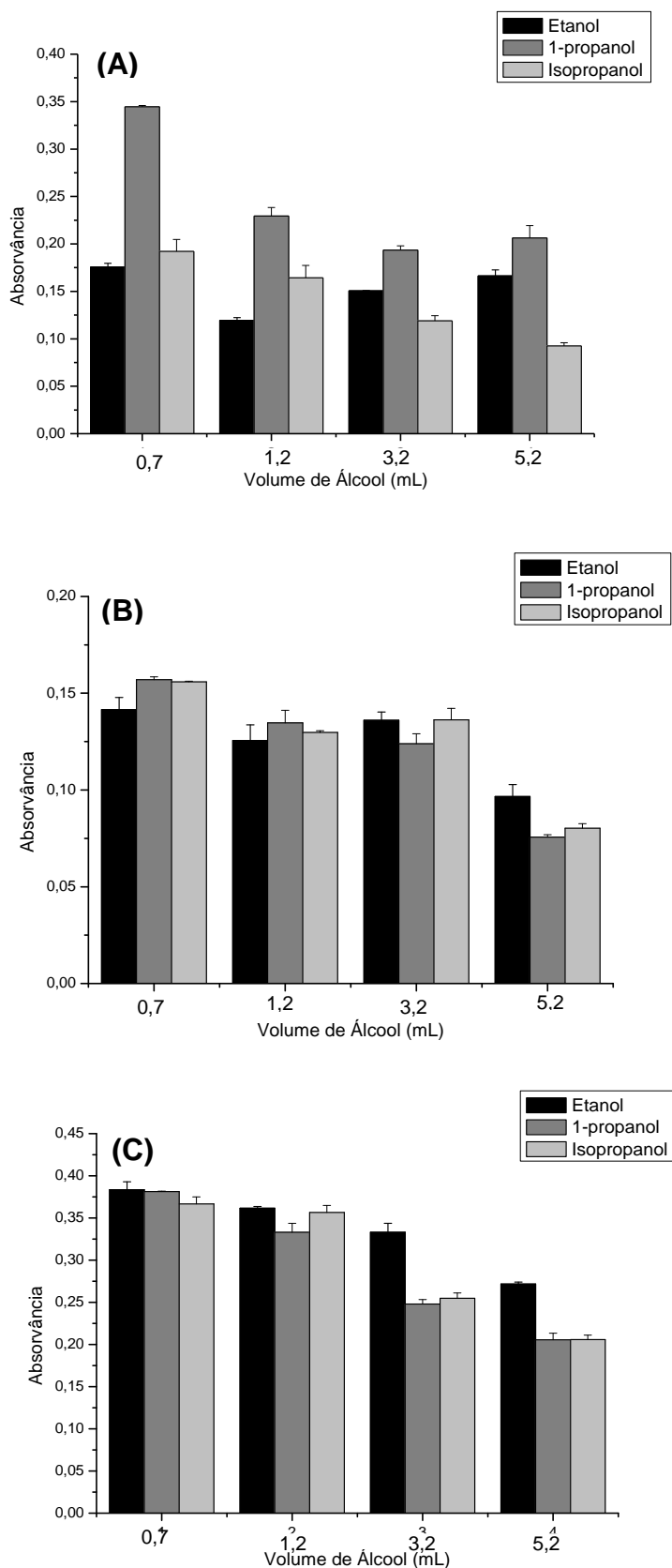
<b>Volume de Gasolina (mL)</b>	<b>Volume de Álcool (mL)</b>	<b>Volume de HNO<sub>3</sub> (50% (v/v)) (mL)</b>
0,70 <sup>a</sup>	9,20 <sup>a</sup>	0,10 <sup>a</sup>
2,70 <sup>a</sup>	7,20 <sup>a</sup>	0,10 <sup>a</sup>
4,70	5,20	0,10
6,70	3,20	0,10
8,70	1,20	0,10
9,20	0,70	0,10
9,70 <sup>b</sup>	0,20 <sup>b</sup>	0,10 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nestas condições não foi possível realizar a quebra das microemulsões.

<sup>b</sup> Nesta condição não foi possível formar uma microemulsão estável.

É importante notar que não foi possível preparar microemulsões com a adição de 9,70 mL de gasolina, provavelmente devido ao volume muito baixo do dispersante (álcool de cadeia curta) empregado nesta situação. Além disso, as microemulsões formadas com volumes superiores a 5,20 mL de álcool não sofreram quebra pela adição de 0,2 mL de água ultrapura. Nestes casos, foi necessário a adição de 0,6 mL de água para a separação completa das fases.

Como esperado, os sinais de absorvância para os três analitos diminuíram com o aumento do volume de álcool utilizado na preparação da microemulsão (Figura 17), uma vez que a quantidade de amostra também diminui, visto que o volume final da microemulsão é mantido constante em 10,0 mL.



**Figura 17.** Influência do volume de álcool (etanol, 1-propanol e isopropanol) na extração de (A) Mg, (B) Mn e (C) Zn na gasolina brasileira por EIMB. As microemulsões foram preparadas nas condições descritas na Tabela 9.

Todas as microemulsões foram formadas instantaneamente com os três álcoois avaliados, indicando que todos podem ser empregados como agente dispersante da fase aquosa na gasolina. Neste contexto, o 1-propanol foi escolhido devido a sua grande aplicação como agente dispersante em procedimentos de preparo de microemulsões (Brandão *et al.*, 2008; Reyes *et al.*, 2005; Brandão *et al.*, 2005; Cunha *et al.*, 2012), e também por ele ter apresentado uma influência mais significativa na extração do Mg frente aos outros álcoois avaliados.

Assim, para trabalhar sob as condições de maior sensibilidade, todas as microemulsões posteriores foram preparadas pela mistura de 9,20 mL de gasolina com 0,70 mL de 1-propanol e 0,10 mL de uma solução ácida. Sob estas condições, um volume satisfatório de extrato aquoso/alcoólico foi recuperado permitindo a determinação direta dos analitos por F AAS.

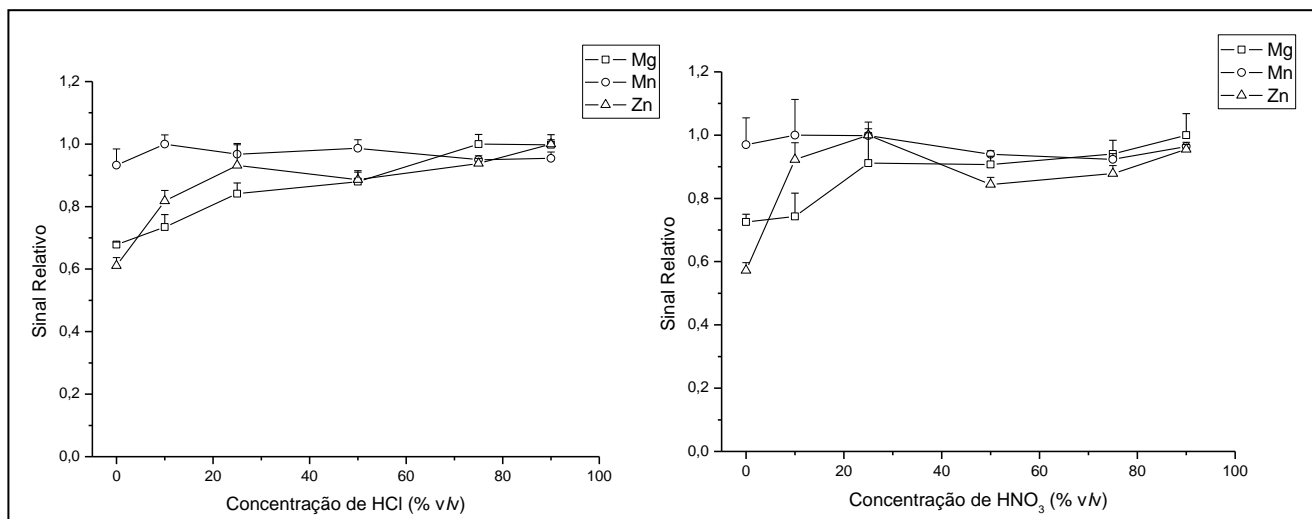
#### **6.3.1.2. Avaliação da influência da natureza e concentração do ácido empregado na extração dos metais**

Neste estudo, foram avaliados a adequação do HCl e do HNO<sub>3</sub> para a extração do Mg, Mn e Zn a partir da gasolina utilizando a abordagem proposta. A concentração de cada ácido foi variada na faixa de 0 (somente água ultrapura) a 90% (v/v), e as microemulsões foram preparadas nas condições experimentais estabelecidas anteriormente (9,20 mL de amostra, 0,10 mL de solução ácida e 0,70 mL de 1-propanol). Elas foram homogeneizadas em um agitador horizontal por 5 minutos à 110 rpm e o volume de água usado para a quebra da microemulsão foi de 0,2 mL.

Os resultados obtidos (Figura 18) indicam que a concentração da solução ácida empregada na formação da microemulsão influencia significativamente no processo de extração dos metais, já a natureza do ácido, não. Para o Mn, não foram observadas diferenças significativas sobre o sinal analítico entre as soluções ácidas testadas na extração, ou seja, o Mn foi transferido para a fase inferior (extrato) utilizando apenas água. Este resultado indica que o Mn pode estar fracamente ligado à matriz orgânica e por esse motivo, foi facilmente transferido para a fase aquosa/alcoólica, onde é mais solúvel. Alternativamente, para Zn e Mg, a concentração de HCl ou HNO<sub>3</sub> apresentou uma influência significativa na extração. Para o Mg, a extração



aumentou até 25% (v/v) de concentração do ácido quando HCl e HNO<sub>3</sub> foram empregados e, além dessa concentração, os sinais permaneceram constantes, mostrando que a extração máxima foi alcançada. Comportamento semelhante foi observado para o Zn, para o qual a extração máxima foi observada em uma concentração do ácido de 25% (v/v) usando HCl e HNO<sub>3</sub>.



**Figura 18.** Influência da concentração da solução aquosa ácida (HCl e HNO<sub>3</sub>) na extração de Mg, Mn e Zn da gasolina brasileira pela EIMB.

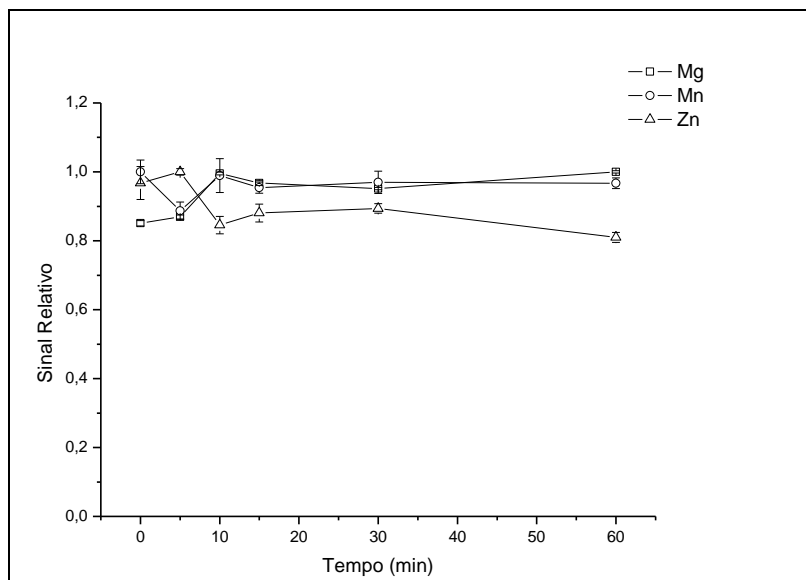
Neste cenário, a fim de garantir a extração total dos metais, foi selecionada a solução de HNO<sub>3</sub> 25% (v/v) para a realização de todos os experimentos posteriores.

### 6.3.1.3. Influência do tempo de agitação da microemulsão na extração

Como mencionado anteriormente, sob as condições otimizadas, as microemulsões foram formadas instantaneamente e apresentaram alta estabilidade. Na EIMB, o processo de extração começa logo após a formação da microemulsão, principalmente porque a área interfacial entre as fases dispersa (gotículas de água) e contínua (amostra) é muito alta. Entretanto, algumas vezes, se faz necessário um maior tempo para que ocorra a transferência total dos metais para a fase extratora.

Dessa forma, foram preparadas microemulsões sob as condições otimizadas (9,20 mL de amostra, 0,10 mL de HNO<sub>3</sub> 25% (v/v) e 0,70 mL de 1-propanol) e estas foram agitadas horizontalmente à 110 rpm durante intervalos

de tempo definidos para avaliar o efeito do tempo de extração. O tempo de extração foi avaliado na faixa de 0 a 60 minutos. A quebra da microemulsão foi realizada com a adição de 0,2 mL de água ultrapura. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 19.



**Figura 19.** Efeito do tempo de agitação da microemulsão na extração de Mg, Mn e Zn da gasolina pela EIMB.

O tempo de extração não apresentou efeito significativo na extração dos analitos sob avaliação, comprovando que provavelmente todos eles são transferidos para a solução extratora dispersa na amostra logo após a formação da microemulsão. Logo, a fim de garantir a extração total de Mg, Mn e Zn, um tempo de extração de 10 minutos foi empregado em todas as experiências posteriores.

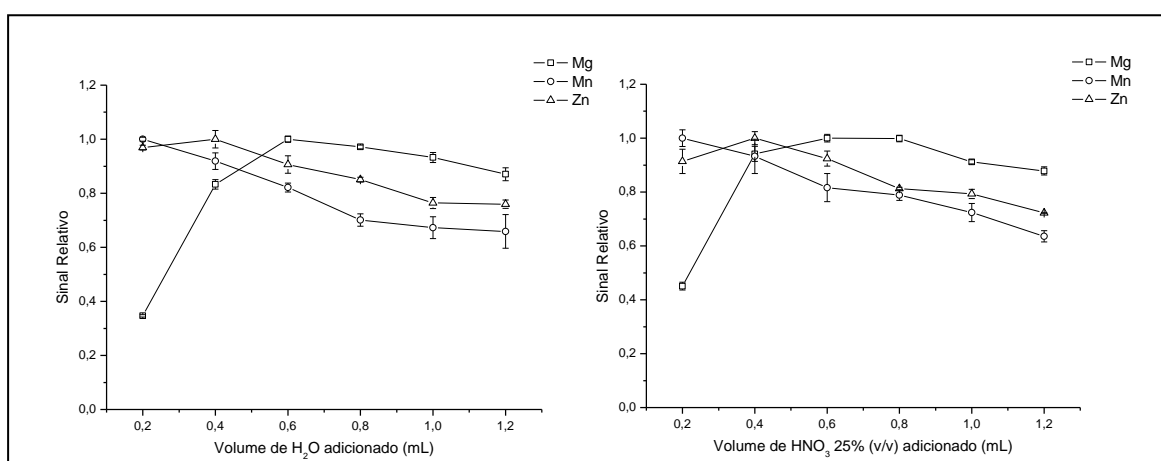
#### **6.3.1.4. Influência do volume de $H_2O$ e $HNO_3$ adicionado na quebra da microemulsão**

A desestabilização das microemulsões pode ser obtida alterando a proporção de seus componentes. Portanto, a maneira mais simples de alcançar a separação das fases é pela adição de um pequeno volume de uma solução aquosa às microemulsões. Essa estratégia se mostrou muito eficiente, visto que logo após a adição de um determinado volume de água ultrapura, foi possível notar a formação de pequenas gotículas

no interior das microemulsões, que após alguns segundos coalescem formando uma fase de fundo.

Levando em conta que a separação das fases é uma das etapas mais importantes da EIMB, foram estudados o efeito de algumas variáveis nesse processo.

Como mencionado anteriormente, as microemulsões foram quebradas pela adição de um pequeno volume de solução aquosa. Dessa forma, água ultrapura e uma solução de HNO<sub>3</sub> a 25% (v/v) foram testadas para este propósito. O volume adicionado para a quebra foi avaliado no intervalo de 0,2 a 1,2 mL. Em todos os experimentos, a extração foi realizada empregando as condições otimizadas e a microemulsão foi submetida a 10 minutos de agitação horizontal (à 110 rpm). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 20.



**Figura 20.** Influência do volume de solução aquosa (água ultrapura e HNO<sub>3</sub> 25% (v/v)) empregada na quebra da microemulsão no procedimento da EIMB para a determinação de Mg, Mn e Zn na gasolina por F AAS.

Como mostrado na Figura 20, resultados similares foram verificados quando água ultrapura e solução de ácido nítrico foram empregadas para a quebra da microemulsão. Nos casos de Mn e Zn, as maiores respostas foram verificadas usando os volumes de 0,2 a 0,4 mL das soluções para induzir a quebra da microemulsão. Para volumes superiores a 0,4 mL, as respostas

sofreram um pequeno decréscimo, certamente devido ao aumento do volume da fase inferior recuperada, com uma conseqüente diluição dos extratos.

No caso do Mg, a maior resposta foi verificada com o emprego de 0,6 mL de água ou solução de HNO<sub>3</sub>. O uso de volumes maiores de soluções aquosas para induzir a quebra da microemulsão causou uma diminuição contínua da resposta analítica, provavelmente devido à diluição do extrato final.

O volume de solução aquosa adicionado não apresentou influência sobre o tempo observado para a separação das fases (quebra da microemulsão), que foram todos aproximadamente na faixa de 30 a 60 segundos. Com base nesses resultados, o volume de 0,3 mL de água foi escolhido como ótimo para induzir a quebra da microemulsão na determinação de Mn e Zn e 0,6 mL de água na determinação de Mg.

#### **6.3.1.5. *Resumo das condições otimizadas para a extração***

Com base nos resultados obtidos nos estudos realizados para a otimização do processo da extração induzida por quebra de microemulsão para a extração e determinação de Mg, Mn e Zn por F AAS, todas as análises subsequentes foram realizadas pela formação da microemulsão com a adição de 9,20 mL de gasolina, 0,10 mL de uma solução de HNO<sub>3</sub> 25% (v/v) e 0,70 mL de 1-propanol. Posteriormente, a microemulsão foi agitada horizontalmente à 110 rpm por 10 minutos, após os quais foi adicionado a esta um volume de água ultrapura a fim de possibilitar a separação das fases, sendo 0,3 mL para a determinação de Mn e Zn, e 0,6 mL para a determinação de Mg. Em seguida, o extrato obtido foi recolhido e levado para análise por aspiração direta no F AAS.

#### **6.3.2. *Avaliação das condições de calibração***

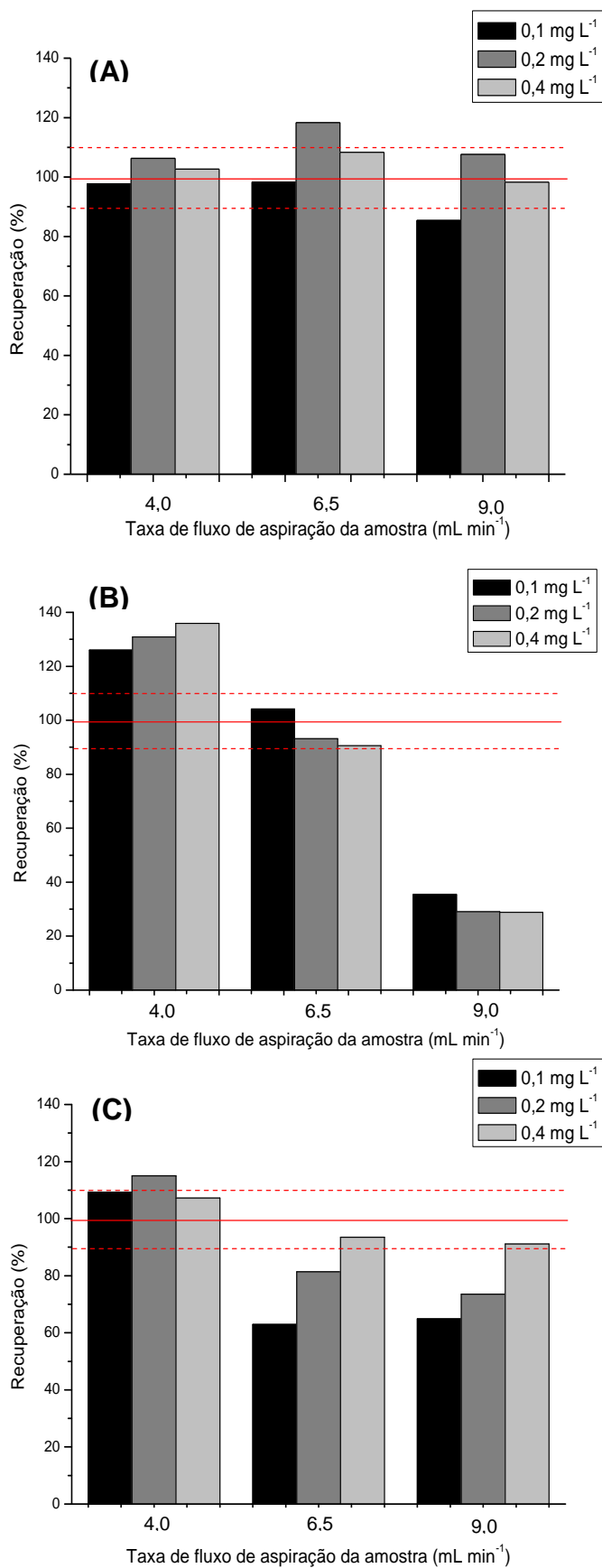
Os extratos finais obtidos após a aplicação da EIMB foram compostos de diferentes solventes, como água (solução de ácido nítrico), etanol (originalmente presente na gasolina) e 1-propanol. No final do processo, esses extratos foram separados como uma mistura destes solventes na fase inferior. Na espectrometria de absorção atômica com chama, o solvente apresenta uma influência marcante na taxa de aspiração e no desempenho do nebulizador,

uma vez que ambos são afetados pela viscosidade das soluções. Além disso, as características da chama são influenciadas pela presença de solventes orgânicos na solução introduzida no sistema de nebulização, uma vez que alteram a temperatura e a estequiometria da chama, afetando as taxas de atomização. (Welz *et al.*, 1999) Logo, a calibração metodológica do método proposto foi estudada em detalhes, a fim de ajustar as condições adequadas para alcançar uma precisão satisfatória e a máxima sensibilidade.

#### **6.3.2.1. Influência da taxa de fluxo de aspiração da amostra**

Neste estudo foi avaliado a influência da taxa de fluxo de aspiração da amostra sobre a calibração do método. Nesta etapa foram realizados estudos com uma amostra de gasolina enriquecida com os analitos em três níveis de concentração (0,1; 0,2 e 0,4 mg L<sup>-1</sup>). Eles foram adicionados à amostra na forma de compostos organometálicos. A amostra enriquecida foi submetida ao método da EIMB, e o extrato obtido foi analisado por F AAS usando diferentes taxas de fluxo de aspiração e os percentuais de recuperação foram empregados para avaliar a adequação de cada abordagem.

A vazão máxima de aspiração permitida pelo instrumento foi testada (9,0 mL min<sup>-1</sup>), além de duas outras: 4,0 e 6,5 mL min<sup>-1</sup>. As curvas analíticas que foram empregadas no cálculo das recuperações foram construídas com soluções de calibração (padrão inorgânico) preparadas em um extrato simulado, que foi preparado com quantidades definidas de álcool e solução aquosa ácida, a fim de se obter uma composição semelhante à dos extratos obtidos a partir da quebra da microemulsão (extratos reais). No caso, o extrato simulado foi preparado pela mistura de 3,0 mL de água ultrapura, 0,5 mL de uma solução de HNO<sub>3</sub> a 25% (v/v), 3,5 mL de 1-propanol e 11 mL de etanol. Os resultados do estudo são mostrados na Figura 21 e as curvas obtidas para cada taxa de fluxo de aspiração na Tabela 10.



**Figura 21.** Influência da taxa de fluxo de aspiração da amostra na determinação por F AAS de (A) Mg, (B) Mn e (C) Zn empregando o procedimento da EIMB.

**Tabela 10.** Equações e coeficientes de correlação das curvas de calibração obtidas para o Mg, Mn e Zn nas taxas de fluxo de aspiração de 4,0; 6,5 e 9,0 mL min<sup>-1</sup> no F AAS.

<b>Analito</b>	<b>Taxa de Aspiração (mL min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Equação</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Mg</b>	4,0	Abs = 0,4270 [Mg] + 0,0009	0,9994
	6,5	Abs = 0,5705 [Mg] + 0,0013	0,9991
	9,0	Abs = 0,7032 [Mg] + 0,0041	0,9973
<b>Mn</b>	4,0	Abs = 0,0976 [Mn] – 0,0024	0,9992
	6,5	Abs = 0,1447 [Mn] – 0,0018	0,9939
	9,0	Abs = 0,1643 [Mn] – 0,0012	0,9947
<b>Zn</b>	4,0	Abs = 0,2943 [Zn] + 0,0069	0,9982
	6,5	Abs = 0,3622 [Zn] + 0,0113	0,9967
	9,0	Abs = 0,3804 [Zn] – 0,0024	0,9967

Como já era esperado, foi obtida a maior sensibilidade para todos os metais quando empregado a maior taxa de fluxo de aspiração, pois nessa condição há uma maior quantidade de solução sendo nebulizada na chama.

Como pode ser visto na Figura 21, os percentuais de recuperação foram influenciados com a variação da taxa de fluxo de aspiração da amostra para Mn e Zn (Figura 21B e 21C), enquanto que para o Mg (Figura 4A), a taxa de fluxo de aspiração da amostra não apresentou influência significativa nos percentuais de recuperação.

Foi observado uma falta de precisão nas medidas de Mn e Zn quando empregada uma taxa de fluxo de aspiração de amostra de 9,0 mL min<sup>-1</sup>. Esse fenômeno provavelmente deve estar associado à modificação das condições de atomização (temperatura e estequiometria da chama) devido à introdução de maiores quantidades de componentes do extrato (álcoois), o que intensifica as diferenças entre os extratos real e simulado. Para esses metais, a melhor precisão foi verificada com 4,0 mL min<sup>-1</sup> de taxa de aspiração para o Zn e 6,5 mL min<sup>-1</sup> para o Mn. O mesmo não ocorreu para o Mg, que apresentou

precisão satisfatória em todas as vazões de aspiração avaliadas, mostrando que sua atomização sofre menor influência à variação das condições da chama. Portanto, para atingir a máxima sensibilidade, a taxa de fluxo de aspiração para o Mg foi estabelecida em 9,0 mL min<sup>-1</sup>.

### 6.3.2.2. *Influência da natureza da solução empregada na calibração*

Embora o uso do extrato simulado na calibração, empregado no estudo anterior, já fornecer resultados satisfatórios para a quantificação dos analitos nos extratos ao se ajustar o fluxo de aspiração, foi avaliado a possibilidade de utilizar outros meios para preparar as soluções de calibração.

Foram construídas curvas de calibração na gama de concentrações de 0,05 a 0,40 mg L<sup>-1</sup> (Mg), 0,10 a 2,00 mg L<sup>-1</sup> (Mn) e 0,10 a 1,50 mg L<sup>-1</sup> (Zn) e nas taxas de fluxo de aspiração otimizadas de 9,0 mL min<sup>-1</sup> (Mg), 6,5 mL min<sup>-1</sup> (Mn) e 4,0 mL min<sup>-1</sup> (Zn), com a adição de padrões inorgânicos e organometálicos dos metais em três meios diferentes: (i) em uma solução de HNO<sub>3</sub> 1% (v/v); (ii) em 1-propanol e (iii) no extrato simulado. As equações das curvas de calibração obtidas são mostradas separadamente para cada analito nas Tabelas 11, 12 e 13.

**Tabela 11.** Equações e coeficientes de correlação das curvas de Mg preparadas pela adição de padrão inorgânico em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), em 1-propanol e no extrato simulado e pela adição de padrão organometálico em 1-propanol e no extrato simulado.

Natureza do Padrão	Meio de Calibração	Equação	R <sup>2</sup>
Inorgânico	HNO <sub>3</sub> 1% (v/v)	Abs = 0,4321 [Mg] + 0,0034	0,9970
	1-propanol	Abs = 0,5440 [Mg] + 0,0030	0,9958
	Extrato Simulado	Abs = 0,4201 [Mg] + 0,0026	0,9980
Orgânico	1-propanol	Abs = 0,9044 [Mg] + 0,0003	0,9994
	Extrato Simulado	Abs = 0,7724 [Mg] + 0,0076	0,9931



**Tabela 12.** Equações e coeficientes de correlação das curvas de Mn preparadas pela adição de padrão inorgânico em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), em 1-propanol e no extrato simulado e pela adição de padrão organometálico em 1-propanol e no extrato simulado.

<b>Natureza do Padrão</b>	<b>Meio de Calibração</b>	<b>Equação</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Inorgânico</b>	<b>HNO<sub>3</sub> 1% (v/v)</b>	Abs = 0,0693 [Mn] + 0,0043	0,9921
	<b>1-propanol</b>	Abs = 0,1150 [Mn] - 0,0005	0,9988
	<b>Extrato Simulado</b>	Abs = 0,1012 [Mn] + 0,0038	0,9958
<b>Orgânico</b>	<b>1-propanol</b>	Abs = 0,0925 [Mn] - 0,0003	0,9988
	<b>Extrato Simulado</b>	Abs = 0,0883 [Mn] + 0,0003	0,9990

**Tabela 13.** Equações e coeficientes de correlação das curvas de Zn preparadas pela adição de padrão inorgânico em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), em 1-propanol e no extrato simulado e pela adição de padrão organometálico em 1-propanol e no extrato simulado.

<b>Natureza do Padrão</b>	<b>Meio de Calibração</b>	<b>Equação</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Inorgânico</b>	<b>HNO<sub>3</sub> 1% (v/v)</b>	Abs = 0,3260 [Zn] + 0,0008	0,9946
	<b>1-propanol</b>	Abs = 0,3764 [Zn] + 0,0072	0,9977
	<b>Extrato Simulado</b>	Abs = 0,3596 [Zn] + 0,0112	0,9972
<b>Orgânico</b>	<b>1-propanol</b>	Abs = 0,3059 [Zn] + 0,0055	0,9928
	<b>Extrato Simulado</b>	Abs = 0,2993 [Zn] - 0,0039	0,9974

Foram observadas diferenças significativas nas inclinações das curvas para todos os metais, evidenciando a influência da natureza do padrão e do meio para a construção das curvas sobre a calibração do método. As curvas analíticas construídas com a adição de padrão inorgânico dos metais

apresentaram maior sensibilidade frente às construídas com a adição de padrão organometálico, exceto para o Mg.

A fim de estabelecer a melhor curva para realizar a calibração do método para a determinação de Mg, Mn e Zn nos extratos, uma amostra de gasolina foi enriquecida com os analitos em três níveis de concentração (baixo, médio e alto). Eles foram adicionados à amostra na forma de compostos organometálicos. A amostra enriquecida foi submetida ao método da EIMB, e o extrato obtido foi analisado por F AAS nas taxas de fluxo de aspiração otimizadas anteriormente ( $9,0 \text{ mL min}^{-1}$  (Mg),  $6,5 \text{ mL min}^{-1}$  (Mn) e  $4,0 \text{ mL min}^{-1}$  (Zn)) e os percentuais de recuperação foram empregados para avaliar a adequação de cada curva analítica.

Os resultados obtidos (Tabela 14), expressos em termos de recuperação do analito, mostram que a calibração utilizando soluções padrão preparadas em solução de  $\text{HNO}_3$  1% (v/v) e em 1-propanol não foi satisfatória. Nestes casos, os percentuais de recuperação apresentaram grande variabilidade (57 - 194%), independentemente da natureza do padrão dos analitos que foram adicionados às soluções. Como esperado, foi observado melhores resultados quando empregado o extrato simulado para preparar as soluções padrão empregadas para a calibração, especialmente quando os analitos foram adicionados na forma organometálica (90 - 109%). Logo, essa condição foi definida para a calibração do método.

**Tabela 14.** Resultados obtidos no estudo da estratégia de calibração a ser empregada na determinação dos analitos nos extratos obtidos a partir da EIMB nas amostras de gasolina por F AAS.

		Recuperação (%)				
		Padrão Inorgânico			Padrão Organometálico	
Analito	Concentração adicionada (mg L <sup>-1</sup> )	HNO <sub>3</sub> 1% (v/v)	1-propanol	Extrato Simulado	1-propanol	Extrato Simulado
<b>Mg</b>	0,10	164	132	173	86	90
	0,20	118	94	123	75	108
	0,30	90	72	94	86	98
<b>Mn</b>	0,25	119	194	83	110	104
	0,50	154	161	107	108	90
	1,50	155	123	107	107	105
<b>Zn</b>	0,10	74	68	60	65	109
	0,50	66	58	58	70	107
	1,00	65	57	58	78	99

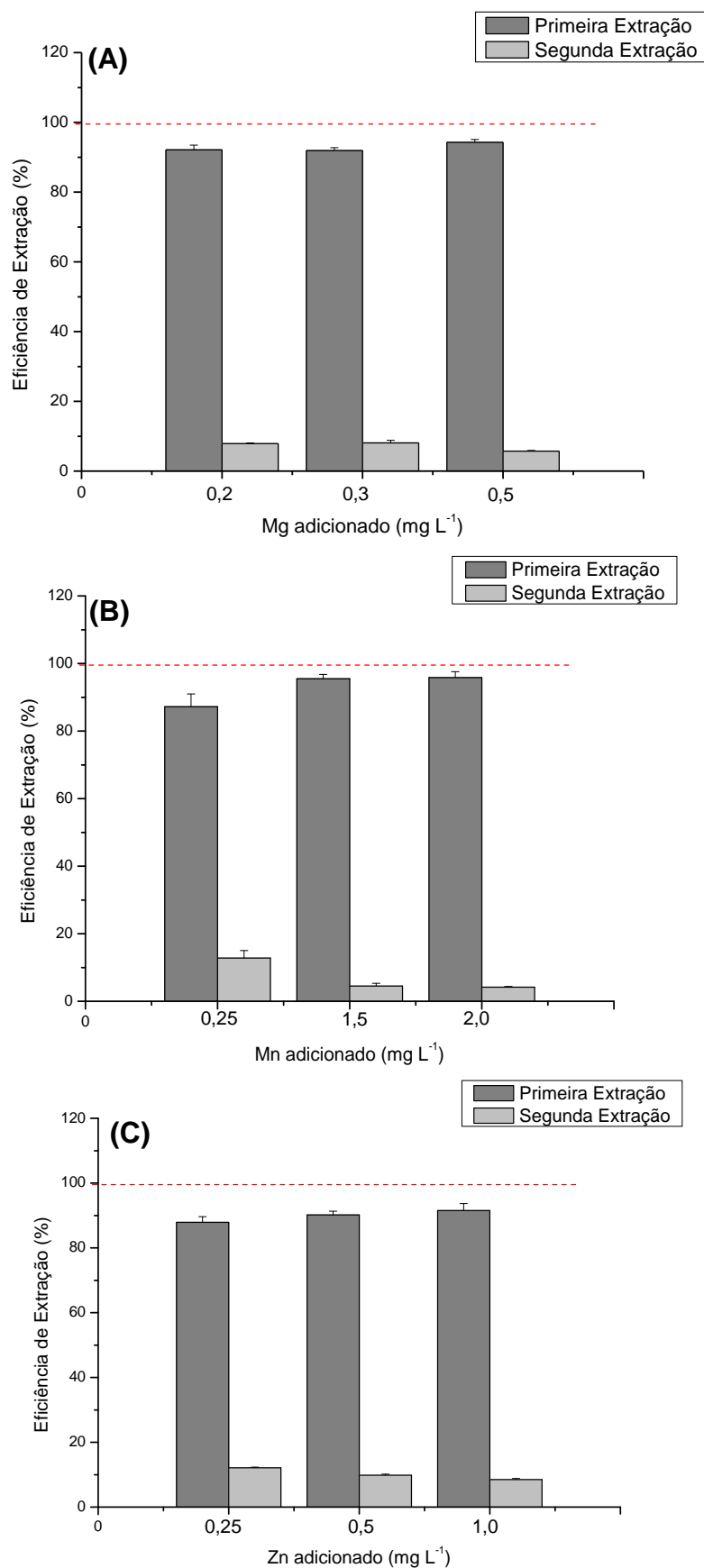
### 6.3.3. Avaliação da eficiência de extração

Depois de definir as condições ótimas para a aplicação da EIMB às amostras de gasolina, foi realizado um experimento para avaliar se o método proposto era eficiente para realizar a extração de Mg, Mn e Zn da gasolina para a fase álcool/água.

Uma amostra de gasolina foi enriquecida com os analitos, na forma de padrão organometálico, em três níveis de concentração (baixo, médio e alto). Foram realizadas duas extrações sequenciais dos metais na gasolina enriquecida e foram comparadas as quantidades extraídas em cada etapa.

Para realizar os experimentos, a amostra foi submetida ao método da EIMB, e o extrato obtido foi analisado por F AAS nas condições otimizadas. A gasolina remanescente da primeira extração foi submetida novamente ao procedimento de extração, gerando um segundo extrato que também foi analisado.

Como pode ser visto na Figura 22, a extração quantitativa dos analitos foi obtida com apenas uma extração, indicando que o método da EIMB foi eficiente na extração de Mg, Mn e Zn das amostras. Em todos os casos, mais de 90% dos analitos foram extraídos na primeira extração, indicando que um único procedimento de extração pode ser usado para a determinação de Mg, Mn e Zn nas amostras de gasolina usando a EIMB.



**Figura 22.** Eficiência de extração para (A) Mg, (B) Mn e (C) Zn da gasolina brasileira empregando a EIMB e a F AAS nas condições otimizadas.

#### 6.3.4. Características analíticas

As características analíticas do método foram obtidas empregando a curva analítica preparada pela adição de padrão organometálico dos metais em meio do extrato simulado (uma mistura de etanol, 1-propanol, água ultrapura e solução de HNO<sub>3</sub> 25% (v/v) nas proporções, respectivamente, 68:20:9:3). Os limites de detecção ( $3\sigma$ ) e quantificação ( $10\sigma$ ) foram calculados a partir do desvio padrão de dez medidas do ensaio em branco (extrato simulado isento dos metais) e seguindo a recomendação de Miller e Miller. (Miller *et al.*, 1993) Logo, o limite de detecção para Mg, Mn e Zn foi de 0,02, 0,03 e 0,03  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , respectivamente, enquanto o limite de quantificação foi de 0,05, 0,10 e 0,09  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , respectivamente.

A precisão do método desenvolvido foi estimada através do cálculo do desvio padrão relativo (RSD) de dez determinações replicadas dos analitos em uma amostra de gasolina enriquecida com 0,1  $\mu\text{g mL}^{-1}$  dos três analitos, na forma de compostos organometálicos. Os RSD observados para Mg, Mn e Zn foram de 2,8%, 6,7% e 8,1%, respectivamente.

#### 6.3.5. Aplicação da metodologia proposta e teste de recuperação

Após o desenvolvimento do método, as condições ótimas obtidas para a formação e quebra das microemulsões foram empregadas para extrair Mg, Mn e Zn de cinco amostras de gasolina brasileira, com o objetivo de quantificá-las por F AAS.

Como pode ser visto na Tabela 15, foi possível quantificar Mn e Zn nas cinco amostras analisadas, enquanto que o Mg só foi quantificado na amostra G1. A concentração de Mg nas demais amostras apresentaram-se abaixo do limite de quantificação do método. A concentração de Mn nas amostras variou de 0,11 a 0,17  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e a concentração de Zn variou de 0,22 a 0,46  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . É importante salientar que a amostra G1 apresentou a maior concentração dos três metais em estudo, indicando que essa amostra apresenta uma menor qualidade ou uma maior concentração de aditivos.

A fim de verificar a aplicabilidade da metodologia proposta e avaliar a exatidão do método, foi realizado um teste de recuperação, adicionando às amostras concentrações conhecidas (0,1 e 0,2  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) dos três analitos na forma de compostos organometálicos. Em seguida, o método otimizado da

EIMB foi aplicado e os resultados foram comparados com aqueles obtidos para as amostras não-enriquecidas. As porcentagens de recuperação foram satisfatórias para todos os analitos em avaliação (Tabela 15), indicando que o método proposto foi realmente capaz de extrair os metais das amostras, permitindo assim a sua mensuração nos extratos obtidos. Para o Zn, os percentuais de recuperação foram na faixa de 100 a 110%, enquanto para o Mg e o Mn, os percentuais de recuperação foram nas faixas de 100 a 115% e 90 a 120%, respectivamente.

**Tabela 15.** Resultados obtidos na análise das amostras de gasolina brasileira utilizando o método da EIMB otimizado. Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão ( $n = 3$ ). O valor entre parênteses representa a porcentagem de recuperação verificada em cada ensaio.

Amostra	Concentração			
	adicionada ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Mg encontrado ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Mn encontrado ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Zn encontrado ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
G1	0	$0,05 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,04$
	0,1	$0,16 \pm 0,03$ (110%)	$0,27 \pm 0,03$ (100%)	$0,57 \pm 0,02$ (110%)
	0,2	$0,28 \pm 0,05$ (115%)	$0,35 \pm 0,03$ (90%)	$0,68 \pm 0,05$ (110%)
G2	0	< LQ	$0,11 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,04$
	0,1	$0,11 \pm 0,01$ (110%)	$0,23 \pm 0,01$ (120%)	$0,43 \pm 0,01$ (110%)
	0,2	$0,23 \pm 0,03$ (115%)	$0,32 \pm 0,02$ (105%)	$0,52 \pm 0,04$ (110%)
G3	0	< LQ	$0,12 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,04$
	0,1	$0,10 \pm 0,02$ (100%)	$0,22 \pm 0,02$ (100%)	$0,43 \pm 0,01$ (110%)
	0,2	$0,22 \pm 0,02$ (110%)	$0,34 \pm 0,01$ (110%)	$0,53 \pm 0,02$ (105%)
G4	0	< LQ	$0,12 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,04$
	0,1	$0,11 \pm 0,02$ (110%)	$0,24 \pm 0,04$ (117%)	$0,42 \pm 0,04$ (100%)
	0,2	$0,21 \pm 0,08$ (105%)	$0,33 \pm 0,05$ (105%)	$0,52 \pm 0,05$ (100%)
G5	0	<LQ	$0,13 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,05$
	0,1	$0,11 \pm 0,01$ (110%)	$0,24 \pm 0,01$ (117%)	$0,33 \pm 0,06$ (110%)
	0,2	$0,21 \pm 0,01$ (105%)	$0,33 \pm 0,03$ (100%)	$0,44 \pm 0,04$ (110%)



#### 6.4. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho foi possível comprovar que a extração induzida por quebra de microemulsão (EIMB) mostrou-se adequada para a extração de Mg, Mn e Zn a partir das amostras de gasolina brasileira, sendo os metais presentes no extrato, medidos por espectrometria de absorção atômica com chama.

O método desenvolvido mostrou-se rápido, simples e eficiente, permitindo a pré-concentração dos analitos no extrato final. A avaliação da influência das condições experimentais no desempenho do procedimento de extração indicou que uma extração quantitativa pode ser alcançada com uma solução de HNO<sub>3</sub> a 25% (v/v) e que o 1-propanol pode ser usado como dispersante para a preparação das microemulsões. Além disso, as microemulsões podem ser quebradas com a adição de apenas água ultrapura, resultando na formação de duas fases bem separadas, sendo a fase inferior aquosa/alcoólica o extrato contendo os analitos extraídos.

Uma quantificação conveniente dos metais nos extratos só foi possível empregando soluções padrão preparadas em um meio semelhante aos extratos reais, que foi denominado extrato simulado. Além disso, o ajuste do fluxo de aspiração do nebulizador foi de fundamental importância para se alcançar uma precisão adequada na determinação dos analitos presentes nos extratos finais.

O método da EIMB desenvolvido foi aplicado com sucesso para a determinação de Mg, Mn e Zn em cinco amostras de gasolina brasileira, contendo aproximadamente 25% (v/v) de etanol. Percentuais satisfatórios de recuperação (90-117%) foram obtidos na análise de amostras enriquecidas, comprovando a aplicabilidade do método desenvolvido para a análise desse tipo de amostra.

## **7. EMPREGO DA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Cd, Mn, Pb E Sb EM AMOSTRAS DE GASOLINA AUTOMOTIVA ESPANHOLA POR INJEÇÃO DE FLUXO SEGMENTADO EM ICP-MS**

### **7.1. OBJETIVOS DO CAPÍTULO**

#### **7.1.1. Objetivo Geral**

Em vista dos desafios associados à preparação desse tipo de amostra para análise por técnicas baseadas em plasma, este capítulo propõe o emprego do método da extração induzida por quebra de microemulsão para a determinação simultânea de Cd, Mn, Pb e Sb em amostras de gasolina espanhola por injeção segmentada em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

#### **7.1.2. Objetivos Específicos**

(i) Otimizar o preparo das microemulsões, para a determinação de Cd, Mn, Pb e Sb, avaliando a influência dos seguintes parâmetros:

- ✓ Natureza do álcool empregado como dispersante;
- ✓ Proporção volumétrica dos constituintes da microemulsão (amostra, álcool e solução aquosa extratora);
- ✓ Concentração de ácido nítrico na solução aquosa extratora;
- ✓ Volume de água adicionado para induzir a quebra da microemulsão.

(ii) Estabelecer as melhores condições de calibração para o método proposto, a fim de minimizar as possíveis interferências de matriz sobre o sinal analítico, para a determinação de Cd, Mn, Pb e Sb por injeção segmentada em ICP-MS.

(iii) Determinar as características analíticas do método, como limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e estabilidade.

(iv) Aplicar a metodologia desenvolvida na determinação da concentração total dos metais em diversas amostras de gasolina.

(v) Avaliar a exatidão do método desenvolvido através do teste de recuperação dos analitos nas amostras.

## **7.2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **7.2.1. Equipamentos**

Todas as medidas foram realizadas em um Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (Perkin Elmer NexION 300-X, Waltham, EUA). O sistema de introdução de amostras compreende uma câmara ciclônica de spray de quartzo com volume interno de 50 cm<sup>3</sup> (Perkin Elmer, Waltham, EUA).

O sistema do ICP-MS contém uma interface de cone triplo com um cone *Hyper Skimmer* adicional, que proporciona uma redução mais gradual da pressão dentro da interface, resultando em uma menor dispersão do feixe de íons. Este instrumento está equipado com uma célula quadrupolo que pode ser usada como uma célula de colisão no modo de Discriminação por Energia Cinética, ou como uma célula de reação dinâmica. Dessa forma, o equipamento apresenta três modos de operação: célula de reação/colisão (DRC), discriminação por energia cinética (KED) e padrão (STD). Neste trabalho, o modo KED foi selecionado, pressurizando a célula com He de 99,99% de pureza (Praxair, Danbury, EUA).

A instrumentação foi otimizada diariamente e operada nas condições recomendadas pelo fabricante. As condições operacionais do ICP-MS são

resumidas na Tabela 16. Argônio de 99,996% de pureza (Praxair, Madri, Espanha) foi empregado.

**Tabela 16.** Parâmetros operacionais do ICP-MS.

<b>Componente/Parâmetro</b>	<b>Tipo/Valor/Modo</b>
Vazão do gás do plasma	18 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás nebulizador	0,98 L min <sup>-1</sup>
Potência de RF	1600 W
Tempo de permanência	20 ms
Tempo de estabilização	20 μs
Modo de operação	KED
Vazão do gás na célula (He)	0,6 mL min <sup>-1</sup>
Tempo total de integração	36 s
Isótopos	<sup>111</sup> Cd, <sup>55</sup> Mn, <sup>208</sup> Pb, <sup>121</sup> Sb, <sup>103</sup> Rh (PI)

PI = padrão interno

Balança analítica, modelo AUY 220, fornecido pela Shimadzu, com capacidade de 220 g e exatidão de 0,1 mg.

### 7.2.2. Reagentes e Soluções

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com reagentes de grau analítico utilizados sem purificação adicional. Água ultrapura com aproximadamente 18,2 M Ω cm de resistividade, obtida em um sistema milli-Q (Millipore, Billerica, EUA) foi utilizada na preparação de todas as soluções.

As soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cd, Mn e Pb foram fornecidas pela Merck (Darmstadt, Alemanha) e a de Sb pela PANREAC (Castellar del Vallès, Espanha). As soluções padrão com diferentes concentrações foram preparadas por diluição adequada da solução estoque, em água ultrapura, imediatamente antes da utilização.

As soluções estoque de 900 μg g<sup>-1</sup> de Cd, Mn, Pb e Sb na forma de padrão organometálico, foram fornecidas pela SPEX CertiPrep (Metuchen, EUA). As soluções padrão com diferentes concentrações dos metais foram

preparadas por diluição adequada da solução estoque com xileno, grau HPLC (SIGMA-ALDRICH, St. Louis, EUA) imediatamente antes da utilização.

As soluções de ácido nítrico utilizadas nos estudos foram preparadas a partir de uma solução estoque de concentração 0,14 mol L<sup>-1</sup>, que foi preparada a partir de uma diluição de 100 vezes do ácido nítrico de alta pureza 65% m/m (Merck, Darmstadt, Alemanha) em água ultrapura.

Os álcoois de cadeia curta empregados na formação das microemulsões, etanol (99,8%) e 2-propanol (99,5%), foram fornecidos, respectivamente, pela Merck, Darmstadt, Alemanha e Alfa Aesar, Karlsruhe, Alemanha.

A solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Rh, empregado como padrão interno, foi fornecida pela Merck (Darmstadt, Alemanha). As soluções padrão empregadas foram preparadas diariamente a partir da diluição com uma solução de ácido nítrico 1% (v/v) imediatamente antes da medição.

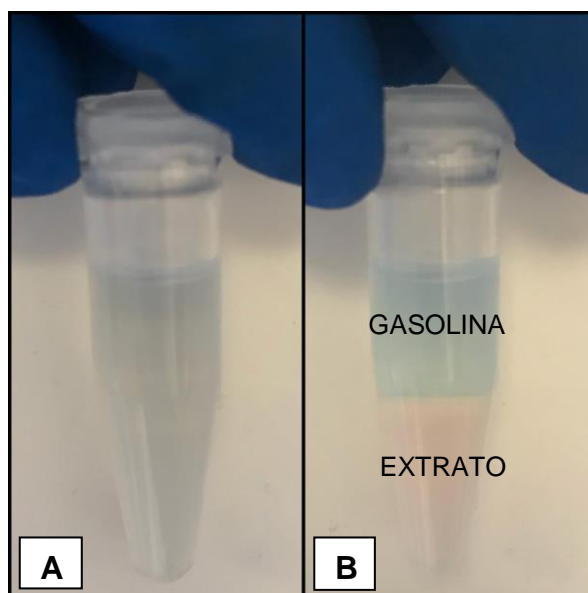
### **7.2.3. Procedimento de Amostragem**

Cinco amostras de gasolina automotiva espanhola (livres de etanol) foram obtidas em postos de comercialização na cidade de Zaragoza, Espanha. As amostras foram estocadas em frascos opacos de polianilina e mantidas a temperatura ambiente do laboratório sem exposição à luz solar.

### **7.2.4. Procedimento para a extração de Cd, Mn, Pb e Sb a partir das amostras de gasolina espanhola**

As amostras de gasolina foram submetidas à extração induzida por quebra de microemulsão. Este método está baseado na formação e quebra de microemulsões, com a consequente transferência dos metais da fase orgânica para a fase água/álcool separada no processo. Inicialmente a microemulsão foi formada pela dispersão de um determinado volume de um álcool de cadeia curta e 0,02 mL de uma solução de HNO<sub>3</sub> em um determinado volume da amostra (gasolina). A microemulsão formada apresentou-se como uma dispersão termodinamicamente estável, com aspecto macroscopicamente homogêneo, transparente e isotrópico. Posteriormente, um determinado volume de água ultrapura foi adicionado à microemulsão a fim de promover a sua quebra, levando assim a formação de duas fases distintas: (i) uma fase

orgânica superior, contendo a gasolina residual e (ii) uma fase aquosa/alcoólica inferior, contendo a solução ácida, os metais extraídos e o álcool (Figura 23). Em seguida, com o auxílio de uma micropipeta, foi recolhida uma alíquota da fase inferior, e essa foi então analisada no ICP-MS.



**Figura 23.** Microemulsão nas condições otimizadas antes (A) e depois (B) da quebra pela adição de 0,1 mL de água ultrapura.

#### 7.2.5. Determinação dos metais por ICP-MS

Um volume fixo de 20  $\mu\text{L}$  da solução amostra (extrato obtido a partir da quebra da microemulsão ou soluções aquosas padrão) foi introduzido no ICP-MS através de um sistema de fluxo segmentado com o auxílio de uma micropipeta, produzindo um sinal transiente.

Os parâmetros de temporização, como tempo de permanência, tempo de varredura/réplica, entre outros, foram cuidadosamente avaliados, permitindo a aquisição de um sinal pela integração de uma área de 300 pontos de intensidade, em um tempo total de aquisição de 36 segundos. O perfil do sinal é uma representação dos picos espectrais de massa composta, isto é, cada ponto ao longo do perfil do sinal representa um conjunto de dados espectrais de massa definido para o elemento a ser medido.

Todos os elementos determinados nas amostras foram medidos no modo KED, utilizando o hélio como gás de colisão para mitigar interferências

poliatômicas. Foram realizados estudos a fim de otimizar a taxa de fluxo do He, e está foi fixada em  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ . Essa taxa de fluxo foi definida como uma condição de comprometimento para a medição de todos os elementos.

### **7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O desenvolvimento e a otimização do método proposto neste trabalho foi realizado empregando uma amostra de gasolina enriquecida com  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dos metais, na forma de compostos organometálicos. A estratégia de otimização utilizada foi a univariada. Em todos os experimentos a eficiência da extração dos metais foi avaliada em função do valor da integração em área dos sinais transientes obtidos. Todas as medições foram realizadas em triplicata e seus respectivos desvios padrão foram considerados na análise dos resultados finais. Os resultados obtidos foram expressos em termo de sinal relativo, que é calculado em referência ao maior valor obtido.

#### **7.3.1. Otimização das condições de extração**

A fim de estabelecer as melhores condições para a extração de Cd, Mn, Pb e Sb a partir das amostras de gasolina, foram avaliados a influência dos seguintes parâmetros: (i) a natureza do álcool usado como dispersante (etanol e 2-propanol) e a proporção dos constituintes da microemulsão (volume de amostra, volume de solução extratora e volume de álcool), (ii) a concentração de  $\text{HNO}_3$  na solução aquosa de extração utilizada na preparação da microemulsão e (iii) o volume de água empregado para induzir a quebra da microemulsão.

##### **7.3.1.1. Otimização da formação da microemulsão**

As microemulsões são sistemas organizados que compreendem uma grande riqueza de estruturas entre a fase contínua e dispersa. Quando um sistema microemulsionado é formado, todos os componentes, combinados em uma determinada proporção, produzem um filme adsorvido que se torna responsável pela redução (para valores minimizados) da tensão superficial. Assim, foram preparadas microemulsões com proporções variáveis de amostra

e álcool (2-propanol e etanol). O volume da fase aquosa (solução de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$ ) permaneceu constante em todos os experimentos (0,02 mL). A quebra das microemulsões preparadas foi induzida pela adição de 0,15 mL de água ultrapura. A Tabela 17 mostra os volumes de cada fase empregada na preparação das microemulsões.

**Tabela 17.** Avaliação das condições de preparo das microemulsões para aplicação do procedimento da EIMB. O etanol e o 2-propanol foram testados como agentes dispersantes.

<b>Volume de Gasolina (mL)</b>	<b>Volume de Álcool (mL)</b>	<b>Volume da solução de <math>\text{HNO}_3</math> 7 mol <math>\text{L}^{-1}</math> (mL)</b>
0,30 <sup>a</sup>	0,68 <sup>a</sup>	0,02 <sup>a</sup>
0,40 <sup>a</sup>	0,58 <sup>a</sup>	0,02 <sup>a</sup>
0,50	0,48	0,02
0,60	0,38	0,02
0,70	0,28	0,02
0,80 <sup>b</sup>	0,18 <sup>b</sup>	0,02 <sup>b</sup>

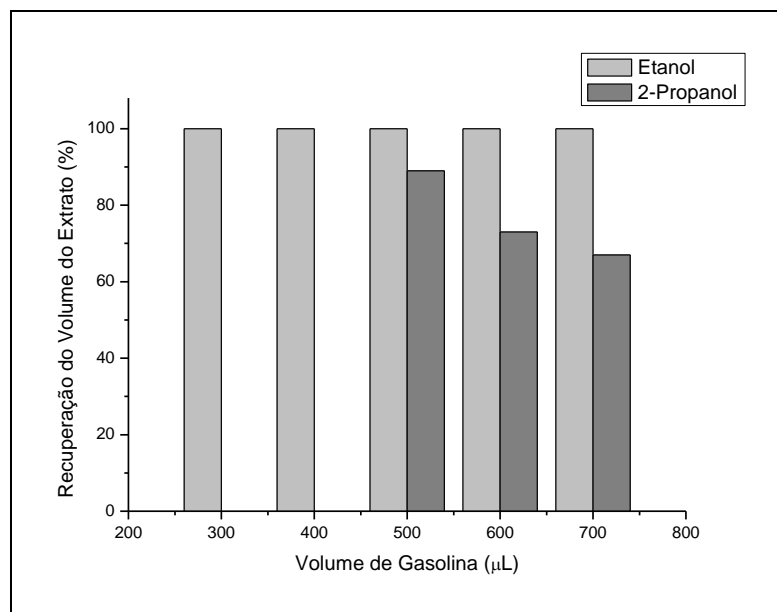
<sup>a</sup> Não foi possível induzir a quebra da microemulsão nas condições empregadas quando o 2-propanol foi usado como agente dispersante.

<sup>b</sup> Não foi observado a formação da microemulsão nesta condição com nenhum dos álcoois avaliados.

É importante ressaltar que não foi possível preparar microemulsões com volumes de gasolina superiores à 0,70 mL, provavelmente devido ao volume muito baixo de cosolvente (álcool) empregado.

As microemulsões formadas com volumes inferiores a 0,50 mL de gasolina e usando o 2-propanol como dispersante, apresentaram elevada estabilidade, não sendo possível realizar a sua quebra nas condições empregadas (adição de 0,15 mL de água ultrapura). Isso pode estar relacionado com as diferenças estruturais entre os dois álcoois utilizados. A cadeia carbônica do 2-propanol é mais longa que a do etanol, o que aumenta a sua característica hidrofóbica e, conseqüentemente, sua solubilidade no meio orgânico (gasolina). Esse fenômeno foi observado com clareza pela avaliação do volume total de extrato recuperado após a quebra da microemulsão (Figura 24).

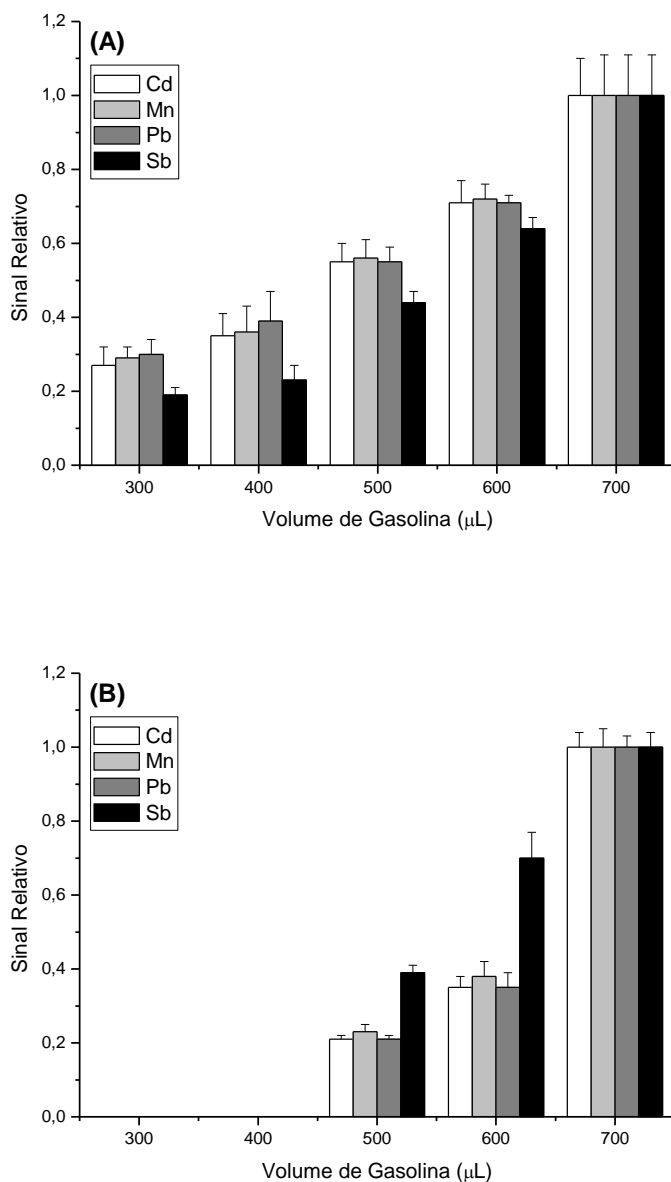




**Figura 24.** Volume de extrato recuperado em função da natureza do álcool empregado. As microemulsões foram preparadas conforme descrito na Tabela 17.

Quando o 2-propanol foi empregado como dispersante para a formação da microemulsão, o volume de extrato recuperado foi sempre menor do que o esperado, evidenciando que uma pequena quantidade do álcool (e metais) permaneceu dispersa na fase orgânica superior. Assim, para trabalhar nas condições de maior robustez, o etanol foi escolhido como dispersante para a formação das microemulsões.

Como esperado, as respostas analíticas foram proporcionais ao volume de gasolina usado na preparação da microemulsão (Figura 25) quando o etanol foi empregado como dispersante. Logo, a fim de trabalhar nas condições de maior sensibilidade, as microemulsões posteriores foram preparadas pela mistura de 0,70 mL de gasolina com 0,02 mL da solução extratora de  $\text{HNO}_3$  e 0,28 mL de etanol.



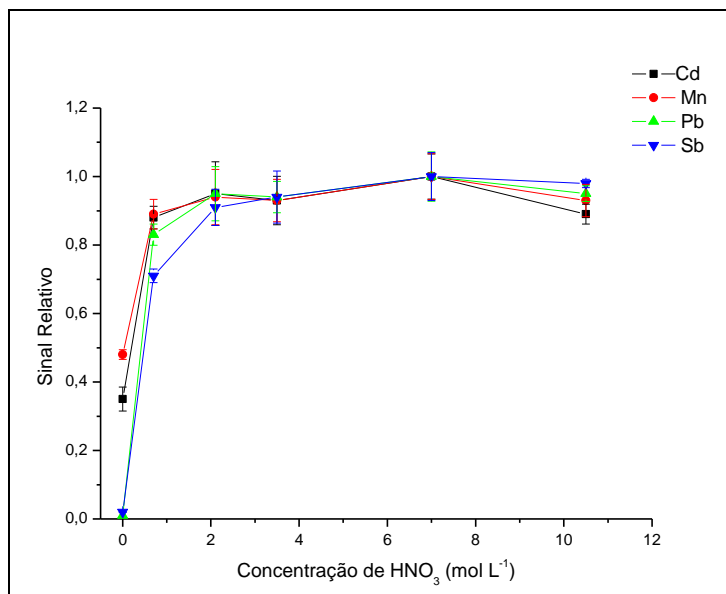
**Figura 25.** Influência do volume de amostra empregado na preparação das microemulsões na extração de Cd, Mn, Pb e Sb. (A) Microemulsões preparadas com etanol (B) Microemulsões preparadas com 2-propanol. As microemulsões foram preparadas nas condições indicadas na Tabela 17.

### **7.3.1.2. Influência da concentração de ácido nítrico na extração dos metais**

Depois de definida a composição da microemulsão, foi estudada a influência da concentração do ácido nítrico na solução aquosa empregada na formação da microemulsão sobre a extração dos metais. A concentração do ácido desempenha um papel importante no processo, uma vez que ele é o

responsável pela extração dos metais presentes na gasolina para a fase aquosa/alcoólica.

A concentração da solução de ácido nítrico empregada na formação da microemulsão foi estudada na faixa de 0 – 10,5 mol L<sup>-1</sup>. Este parâmetro influenciou significativamente a resposta analítica, como pode ser observado na Figura 26.

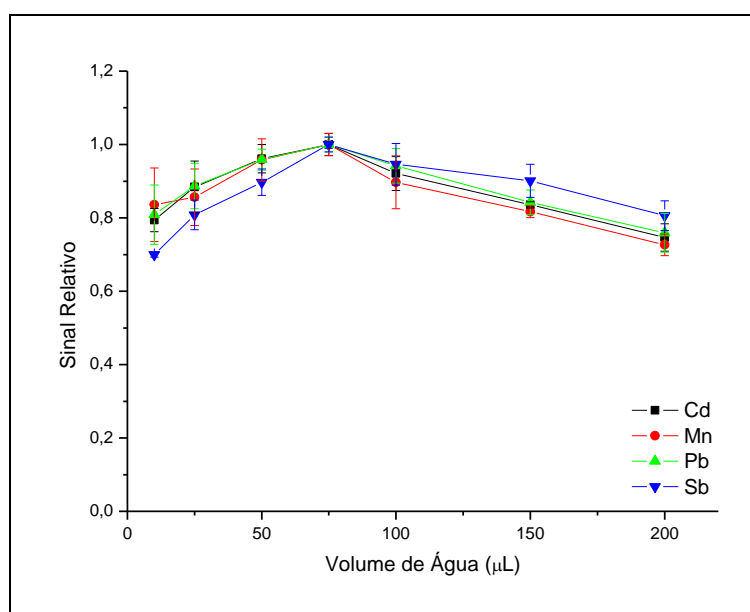


**Figura 26.** Influência da concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora empregada no procedimento da EIMB para extração de Cd, Mn, Pb e Sb a partir da gasolina. O volume de solução de HNO<sub>3</sub> adicionado = 0,02 mL. A quebra da microemulsão foi realizada com a adição de 0,15 mL de água ultrapura.

Os valores mais altos de resposta foram obtidos quando as microemulsões foram preparadas com soluções ácidas com concentração acima de 2,1 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>. Portanto, a fim de garantir a extração total dos analitos, foi empregada uma solução de 7 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> no preparo das microemulsões posteriores, o que corresponde a uma concentração final na microemulsão de 0,14 mol L<sup>-1</sup>.

### 7.3.1.3. *Influência do volume de água adicionado para a quebra da microemulsão*

O volume de água empregado para induzir a desestabilização da microemulsão está diretamente relacionado à eficiência da quebra e também à diluição do extrato final. Nesse estudo foram adicionados volumes de água ultrapura à microemulsão na faixa de 10 – 200  $\mu\text{L}$  e a formação das microemulsões foi realizada nas condições otimizadas anteriormente. Os resultados são apresentados na Figura 27.



**Figura 27.** Influência do volume de água ultrapura empregado na quebra da microemulsão na resposta analítica de Cd, Mn, Pb e Sb.

Como pode ser observado na Figura 27, o volume de água adicionado para induzir a quebra da microemulsão não só influenciou no processo, como também na eficiência de extração de todos os analitos. Foi possível observar um aumento do sinal analítico, indicando o aumento na eficiência de extração dos metais, quando empregado volumes até 75  $\mu\text{L}$  de água. Para volumes maiores, foi observada uma diminuição contínua do sinal analítico, provavelmente devido à diluição imposta sobre o extrato final.

O volume de água não apresentou influência sobre o tempo observado para a separação das fases (quebra da microemulsão), que foram todos aproximadamente na faixa de 20 - 40 s. Com base nesses resultados, foi

escolhido o volume de 100  $\mu\text{L}$  de água ultrapura para induzir a quebra da microemulsão no método proposto. Nessa condição foi obtido um volume final de extrato de  $400 \pm 20 \mu\text{L}$ , e conseqüentemente, um fator de pré-concentração de 1,75.

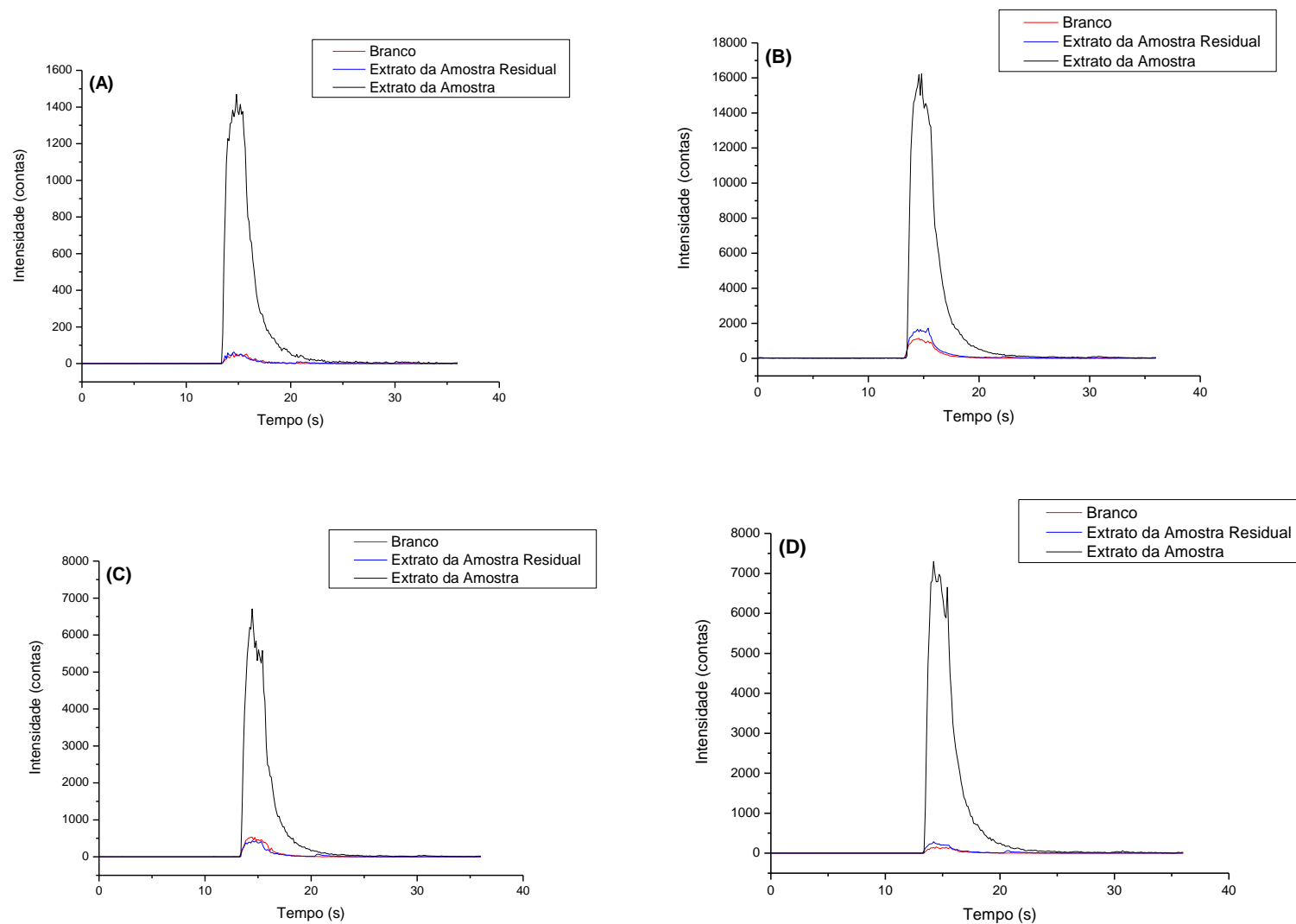
#### **7.3.1.4. Resumo das condições otimizadas para a extração**

Com base nos resultados obtidos nos estudos realizados para a otimização do processo da extração induzida por quebra de microemulsão para a extração e determinação de Cd, Mn, Pb e Sb por injeção segmentada em ICP-MS, todas as análises subsequentes foram realizadas com a formação da microemulsão pela mistura de 0,70 mL de gasolina, 0,02 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$  a  $7,0 \text{ mol L}^{-1}$  e 0,28 mL de etanol. A quebra da microemulsão foi induzida pela adição de 100  $\mu\text{L}$  de água ultrapura. Após a quebra, o extrato obtido (fase inferior) foi recolhido e 20  $\mu\text{L}$  foram introduzidos no ICP-MS através de um sistema de fluxo segmentado com o auxílio de uma micropipeta.

#### **7.3.2. Avaliação da eficiência de extração**

Uma vez estabelecidas as melhores condições para a extração de Cd, Mn, Pb e Sb, um experimento foi realizado a fim de avaliar se o procedimento da extração induzida por quebra de microemulsão foi eficiente para extrair por completo os analitos da gasolina para a fase álcool/água.

Neste estudo, uma amostra de gasolina foi enriquecida com  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dos metais na forma de compostos organometálicos, e foi submetida ao procedimento otimizado da EIMB. Como de costume, a fase inferior (primeiro extrato) foi coletada e analisada para avaliação da eficiência de extração dos analitos. A fase superior (gasolina residual) foi cuidadosamente separada da fase álcool/água e transferida para outro tubo, sendo novamente submetida ao procedimento de extração nas condições otimizadas, produzindo um segundo extrato que também foi analisado por ICP-MS. Os sinais transientes obtidos são mostrados na Figura 28.



**Figura 28.** Sinais analíticos obtidos para o extrato da amostra, o extrato da amostra residual e o branco (solução 70: 25: 5, etanol: água ultrapura: solução de  $\text{HNO}_3$  a  $7 \text{ mol L}^{-1}$ ) para (A) Cd, (B) Mn, (C) Pb e (D) Sb. Amostra enriquecida com  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Foi possível observar que as respostas analíticas, obtidas para os analitos presentes no extrato da segunda extração, foram sempre semelhantes aos sinais do branco (solução 70: 25: 5, etanol: água ultrapura: solução de  $\text{HNO}_3$  a  $7 \text{ mol L}^{-1}$ ), indicando que a quantidade de analito remanescente na amostra foi praticamente nula. Dessa forma, indicando que houve a extração quantitativa dos metais nas condições otimizadas na primeira etapa de extração.

### **7.3.3. Características analíticas e avaliação da estratégia de calibração do método**

A estratégia de calibração do método foi otimizada comparando as curvas de calibração preparadas pela adição de padrão inorgânico dos metais em meio de  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  e em meio de um extrato simulado (70: 25: 5, etanol: água ultrapura: solução de  $\text{HNO}_3$  a  $7 \text{ mol L}^{-1}$ ). Foi utilizado Rh ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) como padrão interno em ambos os casos, e as concentrações dos analitos variaram na faixa de 1 a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

A fim de estabelecer a melhor curva para realizar a calibração do método para a determinação de Cd, Mn, Pb e Sb nos extratos, uma amostra de gasolina foi enriquecida com os analitos em três níveis de concentração (2,5; 5,0 e  $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Eles foram adicionados à amostra na forma de compostos organometálicos. A amostra enriquecida foi submetida ao método da EIMB nas condições otimizadas, e o extrato obtido foi analisado por injeção segmentada no ICP-MS. Os percentuais de recuperação foram empregados para avaliar a adequação de cada curva analítica. Os resultados (Tabela 18) foram expressos em termos de recuperações analíticas, limite de detecção e limite de quantificação.

Os resultados obtidos quando a curva de calibração foi preparada em meio de  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  não foram satisfatórios devido à alta variabilidade das recuperações obtidas (73 - 145%), apesar dos menores limites de detecção e quantificação observados nesta condição.

Como esperado, melhores recuperações foram verificadas quando as soluções padrão foram preparadas nos extratos simulados (100 - 128%), embora esta estratégia tenha afetado os limites, particularmente para o Cd, o que pode estar relacionado com problemas de contaminação.

**Tabela 18.** Resultados obtidos no estudo da estratégia de calibração a ser empregada na determinação dos analitos nos extratos da EIMB.

Concentração de Analito Adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Solução de $\text{HNO}_3$ 0,14 mol $\text{L}^{-1}$				Extrato Simulado		
	Recuperação (%)	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
Cd	2,5	82			112		
	5,0	75	0,011	0,036	102	0,06	0,21
	7,5	73			100		
Mn	2,5	133			127		
	5,0	120	0,480	1,610	118	0,86	2,86
	7,5	117			115		
Pb	2,5	73			125		
	5,0	73	0,084	0,279	126	0,13	0,42
	7,5	74			128		
Sb	2,5	131			103		
	5,0	145	0,041	0,136	110	0,04	0,12
	7,5	143			107		

Dessa forma, a estratégia de calibração baseada na correspondência de matriz foi selecionada para a determinação de Cd, Mn, Pb e Sb nas amostras de gasolina. Logo, as curvas de calibração foram preparadas no meio de um extrato simulado e com o emprego de Rh na concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  como padrão interno.

Os limites de detecção ( $3\sigma$ ) e quantificação ( $10\sigma$ ) foram calculados a partir do desvio padrão de cinco medidas independentes do branco e seguindo a recomendação de Miller e Miller. (Miller *et al.*, 1993) Os valores de LD e LQ, as equações típicas das curvas analíticas e a precisão do método desenvolvido são apresentadas na Tabela 19. A precisão foi estimada a partir da quantificação dos analitos nos extratos obtidos após a aplicação da EIMB em dez alíquotas independentes da mesma amostra acrescida de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dos metais na forma de compostos organometálicos.



**Tabela 19.** Características analíticas do método proposto para a determinação de Cd, Mn, Pb e Sb em gasolina usando a EIMB como estratégia de preparação das amostras e fluxo segmentado no ICP-MS para detecção. As curvas analíticas ( $1 - 10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram preparadas usando Rh à  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  como padrão interno.

Analito	Extrato <sup>a</sup>		Amostra <sup>b</sup>		RSD (%) ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ )	Curva Analítica Típica
	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		
<b>Cd</b>	0,06	0,21	0,03	0,12	2,73	$R = 0,0044 [\text{Cd}] + 0,0007$ $r^2 = 0,9999$
<b>Mn</b>	0,86	2,86	0,49	1,63	6,57	$R = 0,0438 [\text{Mn}] + 0,0994$ $r^2 = 0,9985$
<b>Pb</b>	0,13	0,42	0,07	0,24	2,35	$R = 0,0139 [\text{Pb}] + 0,0032$ $r^2 = 0,9991$
<b>Sb</b>	0,04	0,12	0,02	0,07	1,39	$R = 0,0221 [\text{Sb}] + 0,0045$ $r^2 = 0,9997$

**a** Limite de detecção e quantificação para a determinação dos analitos no extrato por ICP-MS.

**b** Limites de detecção e quantificação do método, levando em consideração todo o procedimento analítico.

O limite de quantificação obtido para o Mn foi relativamente pior frente aos observados para os outros analitos, provavelmente como resultado dos altos brancos relacionados a sobreposições espectrais (espécies poliatômicas de Ar), já que este elemento é o mais provável dos quatro analitos a sofrer este tipo de interferência.

#### 7.3.4. Aplicação da metodologia proposta

Após a otimização dos parâmetros experimentais do procedimento de extração proposto, a metodologia foi aplicada para a determinação da concentração total de Cd, Mn, Pb e Sb em cinco amostras reais de gasolina comercialmente disponíveis na cidade de Zaragoza (Espanha). Como mencionado anteriormente, a estratégia de calibração usada na determinação dos analitos nos extratos foi baseada na padronização interna com Rh ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e usando soluções padrão preparadas no extrato simulado.

Como não há materiais de referência de gasolina para determinação de metais, a exatidão do método foi avaliada através da aplicação de um teste de recuperação, que foi realizado adicionando às amostras concentrações conhecidas ( $0,5, 1,25, 2,5, 5,0$  e  $7,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) dos analitos na forma de

compostos organometálicos. Em seguida, o método otimizado da EIMB foi aplicado e os resultados são mostrados na Tabela 20.

**Tabela 20.** Resultados obtidos na análise das amostras e no teste de recuperação. Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

Amostra	Concentração Adicionada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração encontrada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Recuperação (%)			
		Cd	Mn	Pb	Sb
S <sub>1</sub>	0	0,26 $\pm$ 0,02	5,93 $\pm$ 0,51	2,29 $\pm$ 0,06	1,20 $\pm$ 0,22
	0,5	119%	nd	87%	103%
	1,25	106%	nd	107%	99%
	2,5	112%	127%	125%	103%
	5,0	102%	118%	126%	110%
	7,5	100%	115%	128%	107%
S <sub>2</sub>	0	< LQ	< LQ	1,07 $\pm$ 0,01	0,19 $\pm$ 0,01
	0,5	101%	nd	51%	107%
	1,25	89%	nd	68%	92%
	2,5	89%	92%	88%	96%
	5,0	92%	101%	93%	99%
S <sub>3</sub>	0	< LQ	< LQ	1,66 $\pm$ 0,08	< LQ
	0,5	107%	nd	113%	101%
	1,25	95%	nd	98%	92%
	2,5	94%	119%	98%	92%
	5,0	104%	127%	110%	106%
S <sub>4</sub>	0	1,04 $\pm$ 0,01	4,19 $\pm$ 0,16	2,24 $\pm$ 0,08	2,44 $\pm$ 0,02
	0,5	75%	nd	97%	99%
	1,25	74%	nd	108%	104%
	2,5	85%	123%	97%	91%
	5,0	85%	104%	95%	89%
S <sub>5</sub>	0	< LQ	< LQ	1,51 $\pm$ 0,06	2,10 $\pm$ 0,03
	0,5	109%	nd	113%	105%
	1,25	95%	nd	106%	100%
	2,5	88%	117%	99%	90%
	5,0	95%	114%	104%	94%

\* nd = não determinado porque estavam abaixo do LQ

Em geral, as recuperações se apresentaram dentro de uma faixa aceitável (80 - 120%), especialmente se for considerado as adições realizadas em concentrações muito baixas às amostras. Assim, o método da EIMB

proposto neste trabalho foi considerado eficiente para a extração de Cd, Mn, Pb e Sb da gasolina, apresentando médias de recuperações de  $96 \pm 12\%$ ,  $114 \pm 11\%$ ,  $101 \pm 18\%$  e  $99 \pm 6\%$  (incertezas expressas como desvio padrão) para Cd, Mn, Pb e Sb, respectivamente.

#### **7.4. CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a EIMB pode ser aplicada para a extração eficiente e simultânea de Cd, Mn, Pb e Sb a partir de amostras de gasolina, melhorando a sua determinação por ICP-MS. A aplicação deste método de extração evitou um procedimento laborioso e demorado de digestão que é uma etapa obrigatória antes da injeção de amostras com alto teor de carbono no plasma. Além disso, evitou a diluição das amostras (na verdade, um fator de pré-concentração de 1,75 foi obtido), resultando em um procedimento com limites muito baixos de detecção e quantificação.

O método foi aplicado para a determinação desses elementos de interesse em amostras reais de gasolina. Os resultados observados após a análise dessas amostras mostraram claramente que este método é suficientemente preciso e eficiente para ser usado na caracterização elementar da gasolina por ICP-MS.

## **8. AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO NA DETERMINAÇÃO DE Cu, Ni E Pb EM AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL POR GF AAS**

### **8.1. OBJETIVOS DO CAPÍTULO**

#### **8.1.1. Objetivo geral**

Determinar Cu, Ni e Pb em amostras de óleo diesel por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), empregando a extração induzida por quebra de microemulsão como método de tratamento das amostras para a extração dos analitos. Os analitos foram escolhidos devido a sua relevância como contaminantes presentes neste tipo de amostra.

#### **8.1.2. Objetivos específicos**

(i) Otimizar o programa de temperatura do forno de grafite para a análise dos extratos obtidos após a quebra das microemulsões para a determinação de cada um dos analitos.

(ii) Otimizar o procedimento de extração de forma multivariada, a fim de alcançar maior sensibilidade para a determinação de cobre, níquel e chumbo, avaliando a influência dos seguintes parâmetros:

- ✓ Volume de amostra adicionado para a formação da microemulsão;
- ✓ Volume de água ultrapura adicionado para induzir a quebra da microemulsão;
- ✓ Concentração da solução extratora de ácido nítrico na microemulsão.

(iii) Determinar as características analíticas do método instrumental, como limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e estabilidade.

(iv) Avaliar as possíveis interferências de matriz sobre o sinal analítico.

(v) Aplicar a metodologia desenvolvida na determinação da concentração total de cobre, níquel e chumbo em diversas amostras e avaliar a eficiência da extração.

## **8.2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **8.2.1. Equipamentos**

#### ***8.2.1.1. Análise dos extratos obtidos após a extração induzida por quebra de microemulsão nas amostras de óleo diesel***

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 AA240Z, equipado com forno de grafite GTA 120 e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman longitudinal e amostrador automático PSD 120, Varian.

Medidas de absorvância integrada foram feitas usando tubos de grafite com plataforma de L'vov (Varian part nº 63100026-00). Argônio com 99,999% de pureza (Linde Gases) 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 cátodo oco monoelementar para detecção dos analitos. A Tabela 21 apresenta as condições operacionais utilizadas para a determinação de cada um dos analitos. O espectrômetro pode ser operado com até 4 lâmpadas.

**Tabela 21.** Condições operacionais empregadas na determinação de Cu, Ni e Pb por GF AAS.

Parâmetro	Valor		
	Cu	Ni	Pb
Comprimento de Onda (nm)	324,8	232,0	383,3
Corrente da Lâmpada (mA)	7,0	4,0	5,0
Largura da Fenda (nm)	0,2	0,2	0,5

Balança analítica, modelo AUY 220, fornecido pela Shimadzu, com capacidade de 220 g e exatidão de 0,1 mg.

Agitador horizontal Roller Mixer, modelo MR-II, com faixa de velocidade de 30 a 240 rpm, fornecido pela Biomixer (Curitiba, Brasil).

O processo de centrifugação das microemulsões após sua quebra foi realizado a 5000 rpm em uma Centrífuga Eppendorf (Hamburgo, Alemanha), modelo 5804.

#### **8.2.1.2. Análise das amostras de óleo diesel diluídas em solvente orgânico**

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer NexION 350-X, Waltham, EUA) foi empregado como técnica comparativa para a determinação dos analitos nas amostras de óleo diesel.

O sistema de introdução de amostras foi composto por um nebulizador micro-concêntrico, PFA-100™ (Elemental Scientific) acoplado a um sistema de dessolvatação criogênico (ISOMIST™, Glass Expansion, USA), mantido em 5 °C e sistema de tocha desmontável com injetor de 0,85 mm de diâmetro interno. A amostra foi introduzida por uma bomba peristáltica de alta resolução (IPC – *High Precision Multichannel*, ISMATEC, USA). A adição de oxigênio foi realizada através de um controlador de fluxo de massa (MKS Instruments, INC. Model 247 D).

A instrumentação foi otimizada e operada nas condições recomendadas pelo fabricante. As condições operacionais do ICP-MS são resumidas na Tabela 22. Argônio de 99,996% de pureza e oxigênio 99% (Linde Gases, Rio de Janeiro, Brasil) foram empregados.

**Tabela 22.** Parâmetros operacionais do ICP-MS.

<b>Componente/Parâmetro</b>	<b>Tipo/Valor/Modo</b>
Vazão do gás do plasma	17 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás nebulizador	0,54 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás oxigênio	0,30 L min <sup>-1</sup>
Potência de RF	1100 W
Tempo de permanência	50 ms
Tempo de estabilização	20 μs
Modo de operação	STD
Varreduras por leitura	5
Leituras por replicata	1
Replicatas	3
Isótopos	<sup>63</sup> Cu, <sup>60</sup> Ni, <sup>208</sup> Pb, <sup>115</sup> In (PI)

PI = padrão interno

Balança analítica, modelo BL 2105, fornecida pela Sartorius, com capacidade de 210 g e exatidão de 0,1 mg.

### 8.2.2. Reagentes e soluções

#### 8.2.2.1. *Análise dos extratos obtidos após a extração induzida por quebra de microemulsão nas amostras de óleo diesel*

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com reagentes de grau analítico utilizados sem purificação adicional. Água ultrapura com aproximadamente 18,2 M Ω cm de resistividade, obtida em um sistema Direct-Q 3 fornecido pela Millipore (Milford, MA, EUA) foi utilizada na preparação de todas as soluções.

As soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cu, Ni e Pb foram fornecidas pela SPEX (Metuchen, NJ, EUA). Todas as soluções padrão de referência utilizadas neste trabalho foram preparadas diariamante por diluição adequada da solução estoque, em água ultrapura, imediatamente antes da utilização.

As soluções estoque de 1000 mg Kg<sup>-1</sup> de Cu, Ni e Pb, na forma de padrão organometálico, foram fornecidas pela CONOSTAN (Bale, Canadá).

Soluções padrão com diferentes concentrações dos analitos foram preparadas por diluição adequada da solução estoque em xileno (Tedia, Fairfield, OH, EUA) imediatamente antes da utilização.

As soluções de ácido nítrico utilizadas em todos os estudos foram preparadas a partir da diluição em água ultrapura de um ácido nítrico de alta pureza 65% (m/m) (Biograde, CA, EUA).

A solução empregada como modificador químico contendo 500 mg L<sup>-1</sup> de Pd foi preparada a partir da diluição apropriada da solução estoque 10000 mg L<sup>-1</sup> (Merck) em n-propanol (Tedia, Fairfield, OH, EUA).

#### **8.2.2.2. *Análise das amostras de óleo diesel diluídas em solvente orgânico***

As soluções estoque de 100 µg g<sup>-1</sup> de Cu, Ni e Pb, na forma de padrão organometálico multielementar (SPC-21), foram fornecidas pela SPC-Science (Bale, Canadá). Soluções padrão com diferentes concentrações dos analitos foram preparadas por diluição adequada da solução estoque em uma mistura 60:40 (% m/m) de xileno e 1-butanol, ambos fornecidos pela Vetec (Química Fina, RJ, Brasil), imediatamente antes da utilização.

Óleo base mineral fornecido pela CONOSTAN (Bale, Canadá) foi empregado na diluição das amostras de óleo diesel.

A solução empregada como modificador químico foi preparada a partir da diluição apropriada da solução estoque de In a 5000 mg Kg<sup>-1</sup> na forma de composto organometálico (CONOSTAN, Bale, Canadá) em em uma mistura 60:40 (% m/m) de xileno e 1-butanol.

#### **8.2.3. Descontaminação de materiais**

A fim de evitar a contaminação nos experimentos e elevação dos valores de branco, todas as vidrarias e materiais plásticos utilizados no presente trabalho foram descontaminados. Todos foram cuidadosamente lavados com água ultrapura, seguido por imersão em uma solução de HNO<sub>3</sub> 10% v/v por, pelo menos, 24 h. Posteriormente, os materiais foram lavados várias vezes com água ultrapura e secos em estufa a 50 °C (exceto material volumétrico) e armazenados em um local limpo até o seu uso.



#### **8.2.4. Procedimento de amostragem**

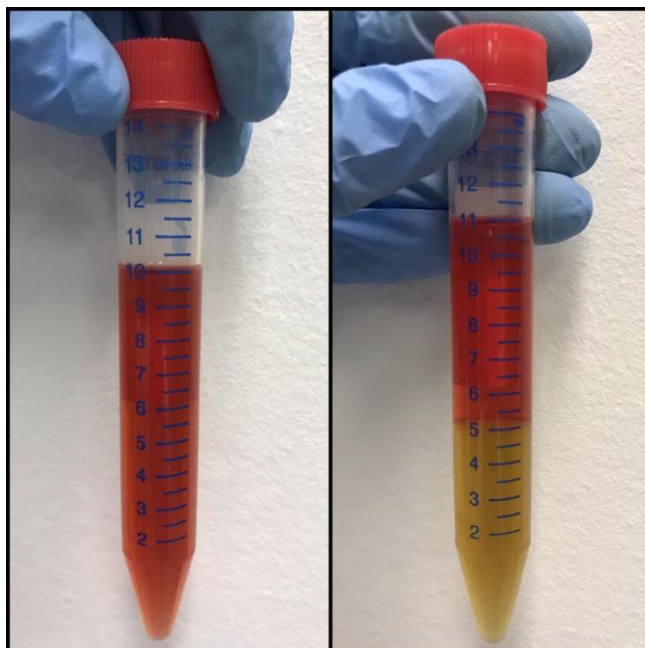
Sete amostras de óleo diesel automotivo foram compradas em postos de revenda nas cidades de Niterói e Rio de Janeiro. Todas elas foram armazenadas em frascos opacos de polianilina e mantidas a temperatura ambiente do laboratório sem exposição à luz solar.

#### **8.2.5. Procedimento para a extração de cobre, níquel e chumbo a partir das amostras de óleo diesel**

As amostras de óleo diesel foram submetidas à extração induzida por quebra de microemulsão. Inicialmente foi formada uma microemulsão pela branda agitação de determinados volumes de óleo diesel, de uma solução extratora de ácido nítrico e de n-propanol, em um tubo de polietileno do tipo falcon com 15 mL de capacidade. A proporção volumétrica dos constituintes da microemulsão foi mantida constante, sendo 59% (v/v) de amostra, 1% (v/v) de solução de HNO<sub>3</sub> e 40% (v/v) de n-propanol.

A microemulsão formada foi então submetida a agitação horizontal à 110 rpm por 15 minutos, e neste estágio, ocorre a extração dos metais presentes no óleo pela ação do ácido adicionado. Posteriormente, foi adicionado ao tubo, contendo a microemulsão, um determinado volume de água ultrapura, levando a quebra parcial da microemulsão.

A fim de se obter a quebra total (separação completa das fases orgânica e aquosa/alcoólica), esta foi submetida a centrifugação por 5 minutos à 5000 rpm, levando assim a formação de duas fases distintas: (i) uma fase orgânica superior, contendo o óleo diesel residual e (ii) uma fase inferior, contendo a solução extratora ácida, os metais extraídos e o n-propanol (Figura 29). Em seguida, com o emprego de uma micropipeta, uma alíquota de 1 mL foi retirada da fase inferior e colocada no copo do amostrador automático para análise por GF AAS.



**Figura 29.** Microemulsão nas condições otimizadas antes (A) e depois (B) da quebra pela adição de 0,80 mL de água ultrapura.

#### **8.2.6. Determinação dos metais por GF AAS**

Para todos os metais determinados, um volume de 20  $\mu\text{L}$  da amostra (extrato obtido a partir da quebra da microemulsão) ou soluções padrão foi injetado no tubo de grafite. Para o Cu e o Ni, o programa de temperatura foi executado logo após a inserção da amostra no tubo de grafite por não haver a necessidade do uso de modificadores químicos. No entanto, para o Pb, 10  $\mu\text{L}$  de uma solução de paládio 500  $\text{mg L}^{-1}$  foi usada como modificador químico. A solução de Pd foi injetada no tubo de grafite após a injeção da amostra. Os programas de temperatura (etapas de pirólise e atomização) foram otimizados a fim de alcançar a maior magnitude de sinal para os metais.

#### **8.2.7. Estratégia da otimização multivariada empregada na extração de cobre, níquel e chumbo a partir das amostras de óleo diesel**

A otimização multivariada do procedimento de extração induzida por quebra de microemulsão foi realizada considerando três fatores: o primeiro foi o volume de amostra, seguido da concentração da solução extratora de ácido nítrico empregada na formação da microemulsão e o terceiro fator foi o volume de água ultrapura utilizado para induzir a quebra da microemulsão. Em todos

os experimentos as microemulsões foram preparadas e quebradas conforme descrito na seção 8.2.5.

Um modelo único foi construído para a avaliação do sistema a partir de uma resposta combinada. A resposta combinada foi obtida pelo emprego da equação 2:

$$R = \sqrt[3]{Cu \times Ni \times Pb}$$

(Equação 2)

, onde  $R$  representa a resposta final e  $Cu$ ,  $Ni$  e  $Pb$  as respostas normalizadas, que são calculadas em referência ao maior valor obtido de absorvância integrada, para cada elemento.

Os dados obtidos nos experimentos foram processados com o programa Statistica v.7 (StatSoft, Tulsa, OK, EUA) através do módulo “*Experimental Design – Central Composite*”. Os dados foram obtidos sempre em um nível de confiança de 95%.

### 8.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

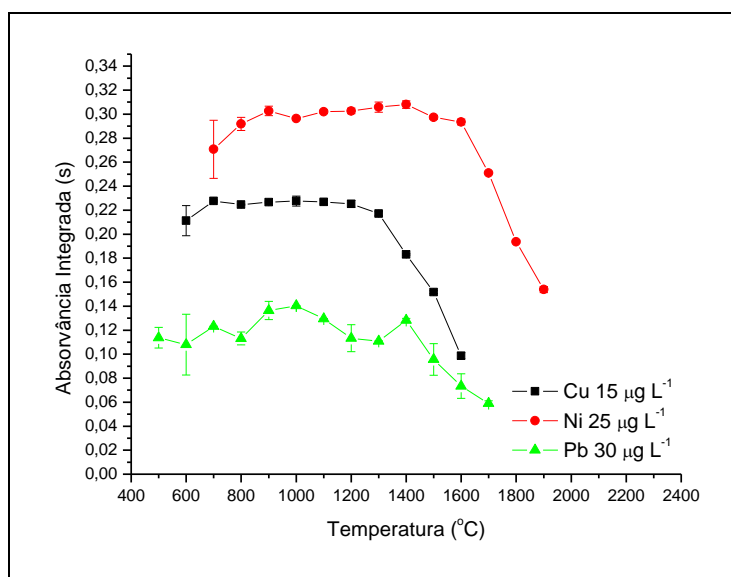
#### 8.3.1. Otimização do programa de temperatura para a determinação de Cu, Ni e Pb nos extratos por GF AAS

O comportamento térmico dos analitos nos extratos foi estudado por meio de curvas de temperatura de pirólise e atomização. Para a escolha das melhores condições foram consideradas a magnitude do sinal de absorvância integrada, a forma do pico de absorção atômica e a separação do mesmo do sinal de fundo. 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 de reprodutibilidade do sinal. Foi possível, também, avaliar o sinal de fundo durante estas etapas e adotar as melhores condições, possibilitando a obtenção da máxima sensibilidade, com o mínimo sinal de fundo.

Para a construção das curvas de pirólise e atomização uma microemulsão foi formada pela mistura de 5,90 mL de óleo diesel (amostra D6) com 0,10 mL de uma solução de ácido nítrico 50% (v/v) e 4,00 mL de n-

propanol. Posteriormente, foi adicionado a esta microemulsão 0,30 mL de água ultrapura, levando a separação parcial das fases. A fim de se obter a quebra total, o tubo contendo o material foi submetido a centrifugação por 3 minutos à 3500 rpm, levando assim a formação de duas fases distintas. Em seguida, com o emprego de uma micropipeta, a fase inferior (extrato) foi recolhida e enriquecida com  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu,  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Pb, na forma inorgânica. Paládio  $500 \text{ mg L}^{-1}$  foi usado como modificador químico para a obtenção das curvas de pirólise e atomização do Pb.

O experimento foi realizado variando a temperatura de pirólise entre 500 e 1900 °C (temperaturas de atomização fixadas em 2200 °C para Cu e Pb, e 2500 °C para Ni) e a temperatura de atomização entre 1700 e 2800 °C (temperaturas de pirólise fixadas no valor escolhido de acordo com o experimento anterior). Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 30 e 31.

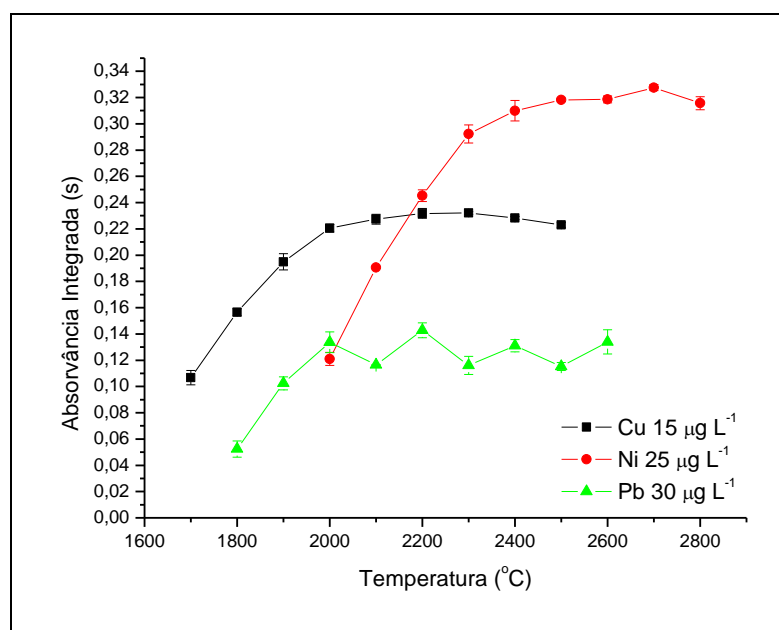


**Figura 30.** Curvas de pirólise obtidas para Cu, Ni e Pb no extrato. Temperaturas de atomização fixadas em 2200 °C para Cu e Pb, e 2500 °C para Ni.

A temperatura de pirólise deve ser a mais alta possível (garantindo uma maior eficiência na eliminação da matriz e minimizando o sinal de fundo), não havendo perda do analito (diminuição do sinal analítico). Deve-se escolher a temperatura que em valores próximos não haja variações significativas dos

sinais, garantindo uma região mais robusta. Baseado nisto, as temperaturas de pirólise escolhidas foram 1100, 1400 e 1000 °C para Cu, Ni e Pb, respectivamente. Todos os analitos apresentaram uma contínua diminuição do sinal analítico quando foram usadas temperaturas mais elevadas do que as escolhidas como ótimas, indicando a volatilização dos analitos na etapa de pirólise.

Após esta etapa, curvas de atomização foram construídas fixando as temperaturas de pirólise nas otimizadas anteriormente (Figura 31).



**Figura 31.** Curvas de atomização obtidas para Cu, Ni e Pb no extrato. Temperaturas de pirólise fixadas em 1100 °C, 1400 °C e 1000 °C para Cu, Ni e Pb, respectivamente.

A menor temperatura possível, dentro de uma região mais robusta, foi escolhida para cada metal, possibilitando a obtenção de valores elevados de absorvância integrada e um menor desgaste do tubo de grafite, aumentando assim seu tempo de vida útil. Dessa forma, foram escolhidas as temperaturas de atomização de 2200 °C para Cu e Pb e 2500 °C para Ni.

Os valores de absorção de fundo encontrados sempre estiveram dentro da faixa de trabalho do equipamento, e puderam ser perfeitamente corrigidos. Dessa forma, o programa de aquecimento otimizado e utilizado na

determinação dos analitos diretamente nos extratos é apresentado na Tabela 23.

**Tabela 23.** Programa de temperatura aplicado na determinação de Cu, Ni e Pb nos extratos por GF AAS.

<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (s)</b>	<b>Patamar (s)</b>	<b>Vazão de Argônio (L min<sup>-1</sup>)</b>
<b>Secagem I</b>	90	5	-	0,3
<b>Secagem II</b>	140	10	-	0,3
<b>Secagem III</b>	140	20	3	0,3
	1100 (Cu)			
<b>Pirólise</b>	1400 (Ni)	1	5	0,3
	1000 (Pb)			
<b>Atomização</b>	2200 (Cu, Pb)	1	4	0,0
	2500 (Ni)			
<b>Limpeza</b>	2300 (Cu, Pb)	2	-	0,3
	2600 (Ni)			

### **8.3.2. Otimização multivariada da extração induzida por quebra de microemulsão**

#### **8.3.2.1. Planejamento Doehlert**

Procedimentos analíticos que envolvem técnicas multivariadas e planejamento estatístico de experimentos são cada vez mais empregados no desenvolvimento de métodos analíticos. Estes procedimentos são considerados mais eficientes na otimização dos fatores, pois permitem a avaliação simultânea da influência de diferentes parâmetros, de maneira mais rápida, econômica e efetiva quando comparada com o processo univariado, que apesar de ser considerado mais simples e de fácil interpretação dos resultados, se caracteriza por uma estratégia de eficiência relativamente baixa. (Castro e Bacan, 2015; Ferreira *et al.*, 2002)

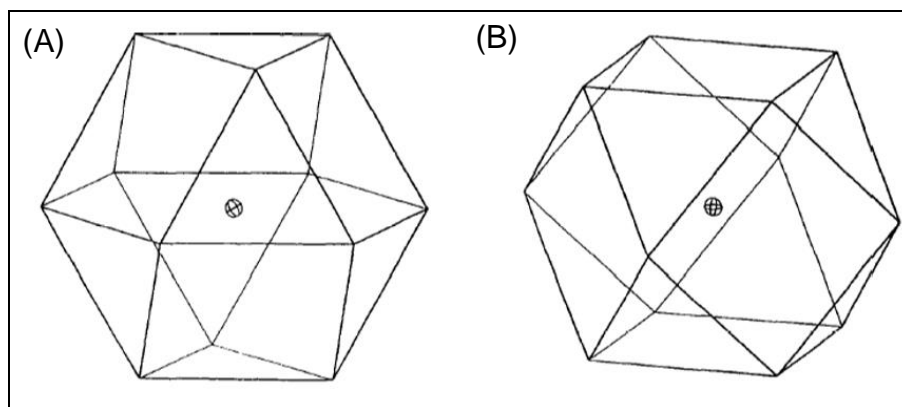
Os procedimentos multivariados são, na maioria das vezes, baseados na geração e análise de superfícies de resposta e constituem um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para otimizar respostas

analíticas, obtidas através de um modelo que é uma função de diversas variáveis chamadas de fatores.

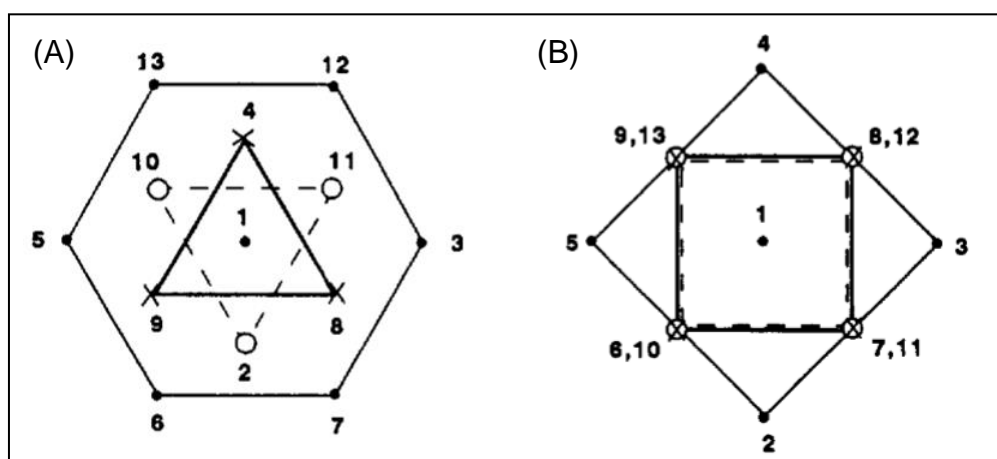
A metodologia de superfícies de resposta (MSR) é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. Já o deslocamento, se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. (Barros Neto *et al.*, 1996) As 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 no 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 muito utilizada na otimização de 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 requer menor número de experimentos para a construção do modelo e permite a construção de planejamentos sequenciais, tornando mais fácil chegar à região onde a resposta máxima é esperada. Além disso, 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.

O planejamento Doehlert 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 de cubo octaédrico (Figura 32). As coordenadas dos valores codificados podem ser obtidas projetando-se esta figura geométrica num espaço bidimensional (Figura 33). Planejamentos com mais de três variáveis não têm representação geométrica no espaço tridimensional.



**Figura 32.** Representação espacial de um modelo Doehlert de três variáveis. (A) cubo octaédrico apoiado em uma base triangular. (B) cubo octaédrico apoiado em uma base quadrada.



**Figura 33.** Representação gráfica plana de um modelo Doehlert de três variáveis. (A) cubo octaédrico apoiado em uma base triangular (3 variáveis, sendo a primeira em 3 níveis, a segunda em 5 níveis e a terceira em 7 níveis). (B) cubo octaédrico apoiado em uma base quadrada (3 variáveis, sendo uma em 3 níveis e duas em 5 níveis).

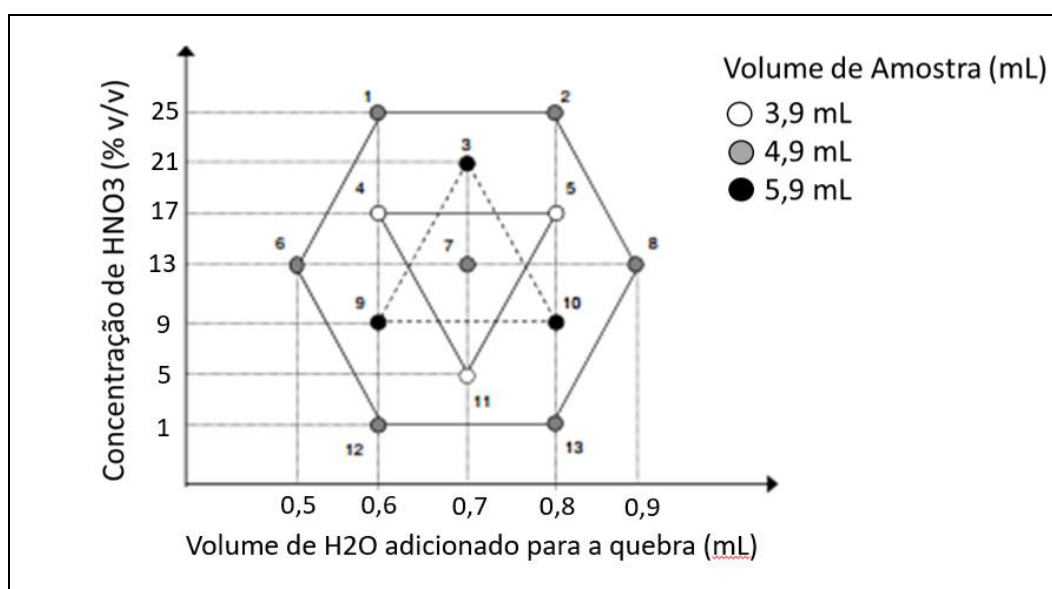
### **8.3.2.2. Emprego do planejamento Doehlert na extração induzida por quebra de microemulsão**

A segunda etapa deste estudo consiste na otimização das condições de extração usando o planejamento Doehlert. Os experimentos e o tratamento dos dados foram realizados conforme descrito nas seções 8.2.5 e 8.2.7. Todos os experimentos foram realizados com a amostra de óleo diesel D6 enriquecida com  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  dos metais na forma de compostos organometálicos. Somente



três fatores foram considerados para a otimização, e a metodologia de superfície de resposta baseada no planejamento Doehlert foi aplicada diretamente na otimização do nível das variáveis.

Neste trabalho foi utilizada a representação geométrica do cubo octaédrico apoiado na base triangular. Como mencionado anteriormente, os fatores experimentais selecionados para a otimização do procedimento foram o volume de amostra, a concentração da solução extratora de  $\text{HNO}_3$  e o volume de água ultrapura adicionado para induzir a quebra da microemulsão. Os níveis dos fatores foram estabelecidos de acordo com a geometria da figura e também da faixa de aplicação possível para cada um (Figura 34). Isto resultou em um planejamento com sete níveis para a concentração de  $\text{HNO}_3$ , cinco níveis para o volume de água e três níveis para o volume de amostra.



**Figura 34.** Representação gráfica plana dos experimentos realizados com os valores empregados para as variáveis.

Um total de 15 experimentos foi executado no planejamento, pois para o ponto central foram realizados três experimentos individuais, a fim de estimar a variância experimental. A Tabela 24 mostra os experimentos enumerados do planejamento com as respectivas respostas individuais e combinadas. Os experimentos foram executados em ordem.

**Tabela 24.** Resultados obtidos nos experimentos do planejamento Doehlert para a extração de Cu, Ni e Pb a partir do óleo diesel.

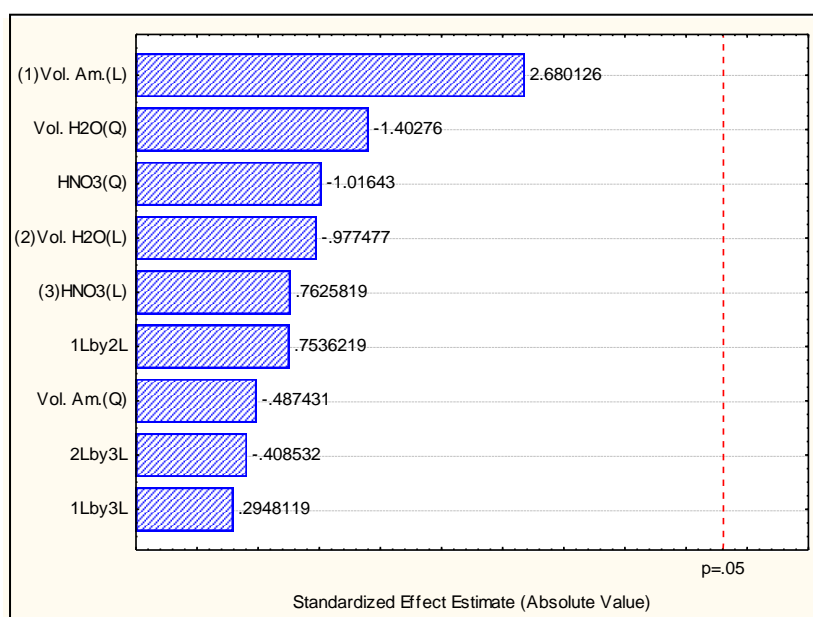
Experimento	Volume de Amostra (mL)	Volume de Água (mL)	Concentração de HNO <sub>3</sub> (% v/v)	Respostas Individuais			Resposta Combinada
				Cu	Ni	Pb	
<b>1</b>	4,9	0,6	25	0,9645	0,9900	0,9186	0,9572
<b>2</b>	4,9	0,8	25	0,9417	0,9582	0,8659	0,9210
<b>3</b>	5,9	0,7	21	0,9666	1,0000	0,9054	0,9565
<b>4</b>	3,9	0,6	17	0,9389	0,8577	0,9104	0,9017
<b>5</b>	3,9	0,8	17	0,9073	0,8530	0,8687	0,8760
<b>6</b>	4,9	0,5	13	0,9745	0,9285	0,8866	0,9292
<b>7A</b>	4,9	0,7	13	0,9640	0,9157	0,8757	0,9178
<b>7B</b>	4,9	0,7	13	1,0000	0,9670	0,9029	0,9558
<b>7C</b>	4,9	0,7	13	0,9919	0,9342	1,0000	0,9749
<b>8</b>	4,9	0,9	13	0,9339	0,8838	0,8693	0,8953
<b>9</b>	5,9	0,6	9	0,9967	0,9603	0,8990	0,9511
<b>10</b>	5,9	0,8	9	0,9954	0,9741	0,9695	0,9796
<b>11</b>	3,9	0,7	5	0,9681	0,9223	0,8679	0,9185
<b>12</b>	4,9	0,6	1	0,9695	0,9489	0,8108	0,9069
<b>13</b>	4,9	0,8	1	0,9605	0,9228	0,8074	0,8945

As respostas experimentais obtidas em cada experimento foram utilizadas no cálculo do modelo, que apresenta a seguinte equação:

$$R = 0,540 - 0,00819 V^2 - 0,9313 Q^2 - 0,000141 C^2 + 0,227 V + 0,7309 Q + 0,00472 C + 0,1155 VQ + 0,000652 VC - 0,00495 QC$$

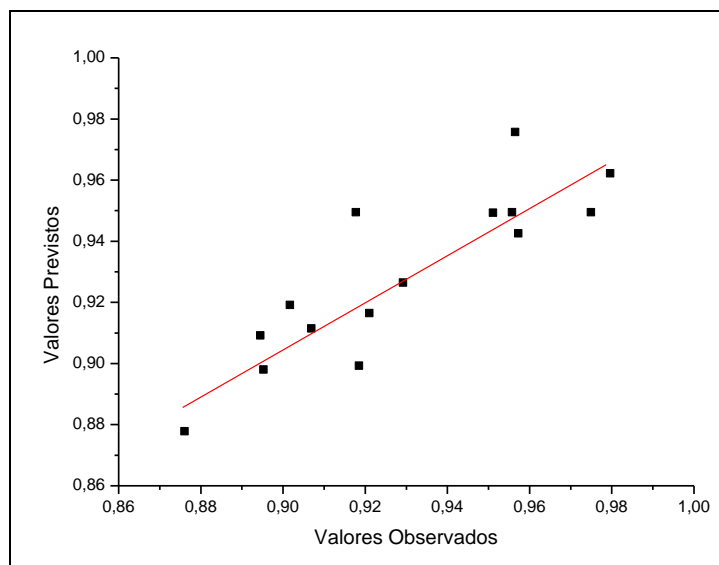
, onde: V representa o volume de amostra; Q, o volume de água adicionado para induzir a quebra da microemulsão e C, a concentração da solução extratora de HNO<sub>3</sub>.

O modelo obtido foi testado com o intuito de avaliar a significância estatística e a capacidade de predição. A avaliação foi realizada através da aplicação da análise de variância (ANOVA). A aplicação da ANOVA para a avaliação do modelo indica que nenhuma das variáveis afetou significativamente a resposta no domínio experimental avaliado (Figura 35).



**Figura 35.** Representação gráfica (Gráfico de Pareto) da influência das variáveis estudadas no modelo obtido.

O modelo não apresentou 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 pelo valor do coeficiente de correlação ( $r^2$ ) obtido pela comparação dos dados experimentais e dos dados previstos pelo modelo. Foi verificado um ajuste linear de 0,8392 para o modelo (Figura 36).



**Figura 36.** Correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo teórico.

### **8.3.2.3. Determinação do ponto crítico (condições ótimas)**

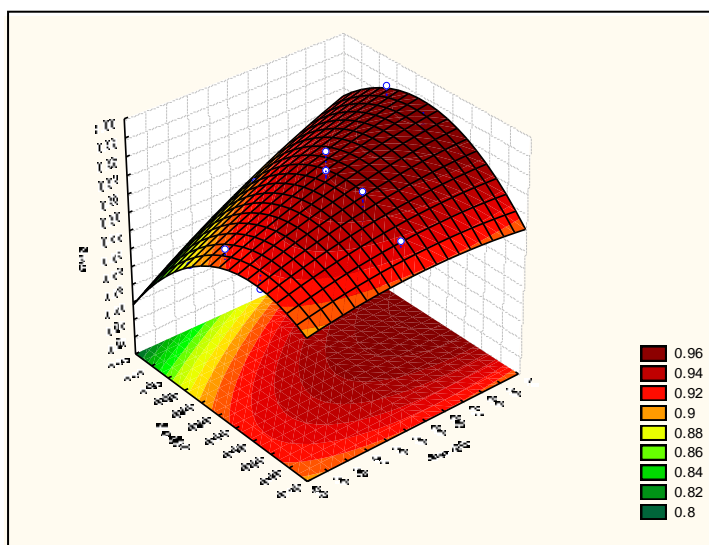
Para uma função polinomial quadrática, pode ser realizada uma avaliação preliminar da natureza da superfície, considerando somente o sinal dos coeficientes dos termos quadráticos puros (para uma única variável). Se todos estes coeficientes forem negativos, a função pode apresentar um máximo; se todos forem positivos, a função pode apresentar um mínimo e se alguns forem positivos e outros negativos, o ponto crítico poderá ser um ponto de sela, com um máximo relativo para as variáveis que apresentam um coeficiente negativo e com um mínimo relativo para aquelas que apresentam um coeficiente positivo. Com base nessa afirmação, a equação obtida para o modelo indica que a função pode apresentar um ponto crítico de máximo.

A natureza da superfície e as coordenadas do ponto crítico foram avaliadas pelo programa Statistica, que confirmou que a superfície obtida apresenta um ponto de máximo. Os valores obtidos como ótimos para o volume de amostra, o volume de

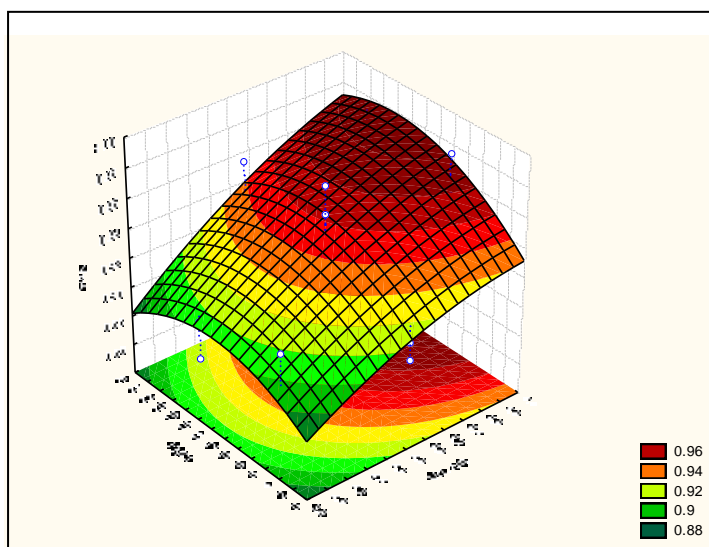
água adicionado para induzir a quebra da microemulsão e a concentração da solução extratora de  $\text{HNO}_3$  foram 8,00 mL, 0,84 mL e 20,9% (v/v), respectivamente. Em termos do processo de otimização, as coordenadas do ponto de máximo da superfície representam as melhores condições para a realização do procedimento da extração induzida por quebra de microemulsão, que é a situação onde há a melhor eficiência de extração para o Cu, Ni e Pb, simultaneamente.

Com base nos resultados obtidos, e a fim de facilitar o preparo das amostras, todas as análises subsequentes foram realizadas pela formação da microemulsão com a dispersão de 0,10 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$  21% (v/v) em uma mistura de 5,90 mL de óleo diesel e 4,00 mL de n-propanol. Posteriormente, a microemulsão foi agitada horizontalmente à 110 rpm por 15 minutos, após os quais foi adicionado a esta 0,80 mL de água ultrapura a fim de possibilitar a separação das fases. E logo após esta etapa, foi seguido a continuidade do procedimento experimental descrito na seção 8.2.5.

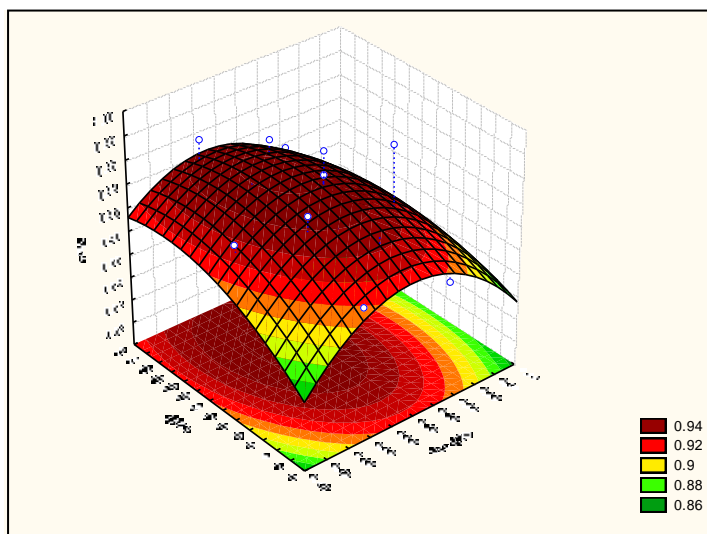
Como mencionado anteriormente, os valores dos fatores encontrados para o ponto crítico podem ser considerados como valor ideal para cada variável, uma vez que representam o ponto da função em que a resposta é máxima. As superfícies de resposta plotadas pelo programa Statistica para o planejamento Doehlert realizado são apresentadas nas Figuras 37, 38 e 39.



**Figura 37.** Superfície de resposta: volume de amostra, volume de água adicionado para induzir a quebra, mantendo-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  à 13% (v/v).



**Figura 38.** Superfície de resposta: volume de amostra, concentração de  $\text{HNO}_3$ , mantendo-se o volume de água adicionado para induzir a quebra em 0,70 mL.

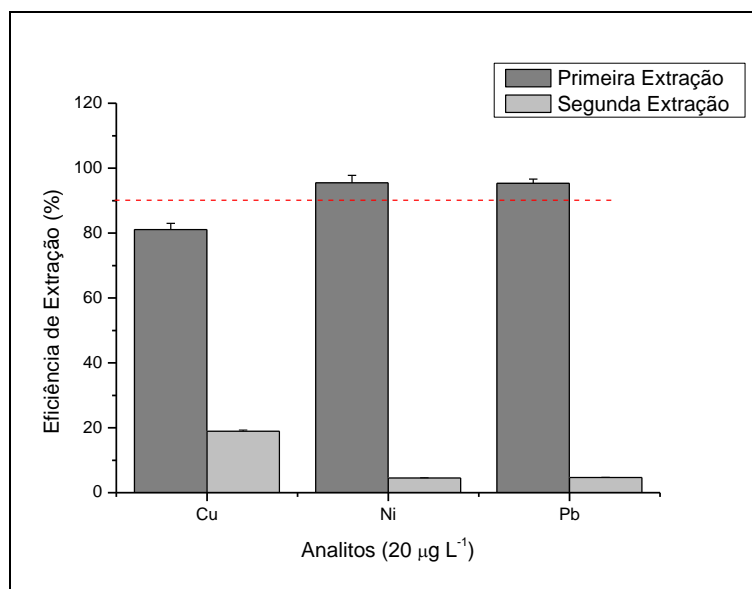


**Figura 39.** Superfície de resposta: concentração de HNO<sub>3</sub>, volume de água adicionado para induzir a quebra, mantendo-se o volume de amostra em 4,90 mL.

### 8.3.3. Avaliação da eficiência de extração

Uma vez estabelecidas as melhores condições para a extração de Cu, Ni e Pb a partir do óleo diesel, um experimento foi realizado a fim de avaliar se o procedimento da extração induzida por quebra de microemulsão foi eficiente para extrair por completo os analitos da amostra para a fase álcool/água.

Neste estudo, uma amostra de óleo diesel (D6) foi enriquecida com 20 µg L<sup>-1</sup> dos metais na forma de compostos organometálicos, e foi submetida ao procedimento otimizado da EIMB. Após a extração, a fase inferior (primeiro extrato) foi coletada e analisada por GF AAS, para avaliação da eficiência de extração dos analitos. A fase superior (óleo diesel residual) foi cuidadosamente separada da fase álcool/água e transferida para outro tubo, sendo novamente submetida ao procedimento de extração nas condições otimizadas, produzindo um segundo extrato que também foi analisado por GF AAS. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 40 em termos de percentual de extração (n=3).



**Figura 40.** Eficiência de extração para Cu, Ni e Pb após o emprego da EIMB no óleo diesel (D6) e análise por GF AAS nas condições otimizadas.

Como pode ser observado na Figura 40, para o Ni e o Pb foi obtida uma extração quantitativa com apenas uma etapa de extração, já que mais de 90% desses metais foram extraídos, indicando que o emprego de um único procedimento da EIMB pode ser usado para a determinação de Ni e Pb em amostras de óleo diesel. Já para o Cu, a eficiência de extração mostrou-se relativamente inferior, já que apenas aproximadamente 80% do Cu presente na amostra foi extraído, sendo necessário então o emprego de duas extrações sequenciais para a determinação da concentração total nas amostras.

#### 8.3.4. Avaliação da estratégia de calibração do método e características analíticas

A fim de avaliar a possibilidade da utilização de curvas preparadas em um meio controlado no laboratório para a determinação da concentração dos metais nos extratos, foram construídas curvas em diferentes meios para realizar a comparação entre as inclinações (sensibilidade) frente às curvas de adição dos metais, na forma inorgânica, em meio do extrato obtido após a quebra da microemulsão das amostras (extrato real).

As curvas foram preparadas para todos os metais, na gama de concentrações de 5 a 50 µg L<sup>-1</sup>, com a adição dos padrões na forma inorgânica em água ultrapura,



n-propanol e no extrato simulado (82% de n-propanol, 16% de água ultrapura e 2% de HNO<sub>3</sub> 21% (v/v)). As equações das curvas de calibração obtidas são mostradas separadamente para cada analito na Tabela 25.

**Tabela 25.** Equações e coeficientes de correlação obtidos a partir das curvas de Cu, Ni e Pb preparadas pela adição de padrão inorgânico em meio de água ultrapura, n-propanol, extrato simulado e extrato real.

<b>Analito</b>	<b>Meio de Calibração</b>	<b>Equação</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Cu</b>	<b>Água</b>	Abs = 0,0077 [Cu] + 0,0019	0,9999
	<b>n-propanol</b>	Abs = 0,0071 [Cu] - 0,0029	0,9990
	<b>Extrato Simulado</b>	Abs = 0,0070 [Cu] + 0,0169	0,9995
	<b>Extrato Real</b>	Abs = 0,0074 [Cu] + 0,0321	0,9941
<b>Ni</b>	<b>Água</b>	Abs = 0,0056 [Ni] - 0,0027	0,9994
	<b>n-propanol</b>	Abs = 0,0062 [Ni] + 0,0043	0,9998
	<b>Extrato Simulado</b>	Abs = 0,0055 [Ni] + 0,0198	0,9982
	<b>Extrato Real</b>	Abs = 0,0060 [Ni] + 0,0019	0,9991
<b>Pb</b>	<b>Água</b>	Abs = 0,0023 [Pb] + 0,0051	0,9976
	<b>n-propanol</b>	Abs = 0,0024 [Pb] - 0,0056	0,9975
	<b>Extrato Simulado</b>	Abs = 0,0027 [Pb] + 0,0020	0,9991
	<b>Extrato Real</b>	Abs = 0,0029 [Pb] + 0,0021	0,9992

Não foram observadas diferenças significativas nas inclinações das curvas, mostrando que a calibração do método pode ser realizada em qualquer um dos meios propostos. Entretanto, a fim de facilitar a construção das curvas de calibração e promover uma maior semelhança entre as sensibilidades obtidas, a calibração do método, para a determinação de Cu, Ni e Pb nos extratos obtidos após o emprego da EIMB nas amostras de óleo diesel, foi realizada com uma curva construída pela adição dos metais, na forma inorgânica, em meio de n-propanol.

As características analíticas do método foram obtidas empregando as curvas de calibração escolhidas. Os limites de detecção ( $3\sigma$ ) e quantificação ( $10\sigma$ ) foram

calculados a partir do desvio padrão de dez medidas independentes do branco e seguindo a recomendação de Miller e Miller. (Miller *et al.*, 1993) Os valores de LD e LQ, e a precisão do método desenvolvido são apresentados na Tabela 26. A precisão foi estimada a partir da quantificação dos analitos nos extratos obtidos após a aplicação da EIMB em dez alíquotas independentes da mesma amostra (D6) acrescida de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dos metais na forma de compostos organometálicos.

**Tabela 26.** Características analíticas do método proposto para a determinação de Cu, Ni e Pb em óleo diesel usando a EIMB como estratégia de preparação das amostras e GF AAS para detecção.

<b>Analito</b>	<b>LD (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Cu</b>	0,31	1,03	0,77
<b>Ni</b>	0,46	1,54	2,93
<b>Pb</b>	1,10	3,66	2,40

### 8.3.5. Aplicação da metodologia proposta

Após a otimização dos parâmetros experimentais para a extração de Cu, Ni e Pb pelo método proposto, a metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação das concentrações dos metais em sete amostras de óleo diesel, que foram adquiridas em postos de combustíveis nas cidades de Niterói e Rio de Janeiro. Como mencionado anteriormente, a estratégia de calibração por semelhança de matriz foi empregada, e uma curva construída em meio de n-propanol com adição de padrão inorgânico dos analitos foi utilizada. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 27.

**Tabela 27.** Resultados obtidos na análise das amostras de óleo diesel por GF AAS utilizando o método da EIMB otimizado. Os resultados das concentrações dos analitos determinadas nos extratos são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

Amostra	Concentração no extrato ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		
	Cu	Ni	Pb
D1	12,56 $\pm$ 0,05	5,19 $\pm$ 0,01	7,82 $\pm$ 0,11
D2	23,06 $\pm$ 2,76	5,67 $\pm$ 0,41	35,02 $\pm$ 0,28
D3	19,34 $\pm$ 0,27	< LQ	< LQ
D4	37,02 $\pm$ 0,15	3,15 $\pm$ 0,05	< LQ
D5	31,25 $\pm$ 0,38	2,34 $\pm$ 0,38	< LQ
D6	4,59 $\pm$ 0,50	< LQ	< LQ
D7	34,39 $\pm$ 0,38	2,71 $\pm$ 0,05	10,09 $\pm$ 0,17

Como pode ser observado na Tabela 27, foi possível quantificar Cu em todas as amostras analisadas. Já a quantificação de Ni e Pb não foi possível para as amostras D3 e D6, e D3, D4, D5 e D6, respectivamente, pois apresentaram-se abaixo do limite de quantificação do método. A concentração de Cu nos extratos variou de 4,59 a 37,02  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a de Ni variou de 2,34 a 5,67  $\mu\text{g L}^{-1}$  e a concentração de Pb de 8,50 a 35,02  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Após a aplicação da metodologia para a análise das amostras, foi realizado um teste para comprovar a eficiência da extração induzida por quebra de microemulsão na extração de Cu, Ni e Pb a partir das amostras de óleo diesel e a precisão da técnica de GF AAS para a determinação dos analitos nos extratos.

Para este efeito, as amostras foram diluídas adequadamente em uma mistura 50% (m/m) de óleo base mineral e xileno, e foram analisadas no ICP-MS. Esse método de introdução direta de amostras diluídas em solventes no ICP-MS é bem conhecido e usualmente empregado em laboratórios para análises de amostras orgânicas oleosas. A determinação dos analitos nas amostras foi realizada por padronização interna. As curvas de calibração (1 – 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para todos os elementos) foram preparadas pela adição dos analitos na forma de compostos organometálicos em meio de uma mistura 50% (m/m) de óleo base mineral e xileno e com o emprego de In na concentração de 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  como padrão interno. As

amostras e os padrões foram introduzidos diretamente no espectrômetro com o auxílio de uma bomba peristáltica.

As equações das curvas analíticas obtidas para a determinação de Cu, Ni e Pb nas amostras por ICP-MS e os coeficientes de correlação são apresentadas na Tabela 28.

**Tabela 28.** Curvas analíticas típicas com padronização interna (In à 20 µg L<sup>-1</sup>) e coeficientes de correlação para a determinação de Cu, Ni e Pb nas amostras de óleo diesel por ICP-MS.

<b>Analito</b>	<b>Curva Analítica Típica</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b>Cu</b>	R = 0,0156 [Cu] - 0,0110	0,9989
<b>Ni</b>	R = 0,0069 [Ni] - 0,0030	0,9999
<b>Pb</b>	R = 0,0148 [Pb] - 0,0110	0,9991

Após a obtenção das curvas de calibração, as amostras diluídas foram introduzidas no ICP-MS uma a uma, e os resultados obtidos foram comparados com os apresentados pela aplicação da EIMB nas mesmas amostras (Tabela 29).

**Tabela 29.** Comparação entre as concentrações encontradas nas amostras por GF AAS e ICP-MS para os analitos em estudo. Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=3).

Amostra	Técnica	Analitos		
		Cu ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )
D1	GF AAS	12 $\pm$ 0,1	5,2 $\pm$ 0,1	7,8 $\pm$ 0,1
	ICP-MS	16 $\pm$ 0,2	5,5 $\pm$ 0,6	7,6 $\pm$ 1,5
D2	GF AAS	567 $\pm$ 53	5,6 $\pm$ 0,4	34 $\pm$ 0,3
	ICP-MS	579 $\pm$ 4	5,6 $\pm$ 0,4	34 $\pm$ 1,0
D3	GF AAS	19 $\pm$ 0,3	< LQ	< LQ
	ICP-MS	24 $\pm$ 2,7	1,3 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 0,1
D4	GF AAS	36 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 0,1	< LQ
	ICP-MS	44 $\pm$ 5,5	3,5 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,3
D5	GF AAS	122 $\pm$ 1	2,3 $\pm$ 0,1	< LQ
	ICP-MS	141 $\pm$ 1	2,4 $\pm$ 0,1	2,7 $\pm$ 0,3
D6	GF AAS	4,6 $\pm$ 0,5	< LQ	< LQ
	ICP-MS	4,3 $\pm$ 0,4	1,1 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 0,1
D7	GF AAS	136 $\pm$ 2	2,7 $\pm$ 0,1	10 $\pm$ 0,2
	ICP-MS	175 $\pm$ 13	2,6 $\pm$ 0,3	9,5 $\pm$ 0,2

A fim de comparar estatisticamente os valores das concentrações obtidas pela aplicação de dois métodos distintos de preparo de amostra e de detecção, foi realizado um teste t-pareado (nível de confiança de 95%) sobre os resultados. Assim foram comparadas a técnica de GF AAS aplicada nos extratos obtidos a partir do emprego da EIMB nas amostras e o procedimento de introdução direta das amostras diluídas em solventes orgânicos no ICP-MS.

As concentrações de Ni e Pb determinadas pelos dois procedimentos não foram estatisticamente diferentes, evidenciando que a metodologia de extração proposta para a determinação por GF AAS de Ni e Pb nas amostras de óleo diesel foi eficiente. Já para o Cu, o teste t-pareado à 95% de confiança mostrou que os resultados obtidos foram estatisticamente diferentes, porém ao se observar os valores isoladamente, foi possível perceber que todos os resultados obtidos pela aplicação da EIMB foram sistematicamente menores que os obtidos pela introdução direta das amostras diluídas em solvente orgânico no ICP-MS. Isso pode ser explicado pelo fato da eficiência de extração do Cu ser relativamente mais baixa frente as obtidas para Ni e Pb nas condições otimizadas, como mostrado na seção 8.3.3.

A otimização multivariada da metodologia da EIMB foi realizada com base em uma resposta combinada, a fim de se obter uma condição de compromisso para a extração simultânea dos três analitos. Porém, ao observar os resultados, foi possível concluir que a condição de compromisso estabelecida não possibilitou a extração quantitativa de Cu das amostras. Dessa forma, foi testada uma concentração maior da solução extratora de HNO<sub>3</sub> na formação da microemulsão, a fim de avaliar se a combinação das respostas afetou negativamente as condições de extração do Cu.

Foi aplicada a metodologia da EIMB nas condições otimizadas em todas as amostras, porém com adição da solução extratora na concentração de 50% (v/v). Os extratos obtidos foram analisados por GF AAS nas condições pré-estabelecidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 30, e foram comparados com os resultados obtidos pelo ICP-MS pela aplicação do teste t-pareado à 95% de confiança.

Como pode ser observado, os resultados não foram considerados estatisticamente diferentes, mostrando que com o aumento da concentração da solução extratora de HNO<sub>3</sub>, foi possível realizar a extração quantitativa do Cu a partir das amostras de óleo diesel.

**Tabela 30.** Comparação entre as concentrações encontradas nas amostras por GF AAS empregando a EIMB nas condições otimizadas e com o emprego de HNO<sub>3</sub> à 50% (v/v) e por ICP-MS para o Cu. Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=3).

Amostras	Técnica		
	GF AAS <sup>a</sup>	GF AAS <sup>b</sup>	ICP-MS
<b>D1</b>	12 $\pm$ 0,1	13 $\pm$ 0,5	16 $\pm$ 0,2
<b>D2</b>	567 $\pm$ 53	578 $\pm$ 3	579 $\pm$ 4
<b>D3</b>	19 $\pm$ 0,3	22 $\pm$ 0,1	24 $\pm$ 2,7
<b>D4</b>	36 $\pm$ 0,1	36 $\pm$ 0,1	44 $\pm$ 5,5
<b>D5</b>	122 $\pm$ 1	138 $\pm$ 1	141 $\pm$ 1
<b>D6</b>	4,6 $\pm$ 0,5	4,0 $\pm$ 0,3	4,3 $\pm$ 0,4
<b>D7</b>	136 $\pm$ 2	150 $\pm$ 2	175 $\pm$ 13

<sup>a</sup> Análise realizada empregando as condições otimizadas da EIMB nas amostras.

<sup>b</sup> Análise realizada empregando a EIMB com o uso da solução extratora de HNO<sub>3</sub> à 50% (v/v).

#### 8.4. CONCLUSÕES

Este capítulo, mostrou que o uso da extração induzida por quebra de microemulsão também pode ser aplicada para a extração e determinação de elementos traços em amostras de óleo diesel. A metodologia desenvolvida foi eficiente na extração de Cu, Ni e Pb a partir das amostras de óleo, tornando possível a quantificação com uma simples curva de calibração preparada em meio de n-propanol.

A vantagem da metodologia proposta é que não é necessário uma digestão ou uma estratégia de calibração complexa. Além disso, a diluição das amostras foi evitada, resultando em um procedimento com baixos limites de detecção e quantificação.

O efeito de diversos parâmetros foi estudado e o mais significativo foi observado para a concentração de HNO<sub>3</sub>. Neste caso, a extração total de Ni e Pb foi obtida com uma solução de 21% (v/v) de HNO<sub>3</sub>, e para o Cu, foi necessária uma solução extratora de maior concentração, no caso, 50% (v/v).

## **9. CONCLUSÃO GERAL**

De acordo com os resultados obtidos na realização deste trabalho, foi possível constatar a viabilidade e a aplicabilidade da metodologia proposta. A extração induzida por quebra de microemulsão foi aplicada com sucesso no tratamento de amostras de gasolina e de óleo diesel, possibilitando a determinação de diversos metais (Cd, Cu, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn) nos extratos, e conseqüentemente, nas amostras por diferentes técnicas espectrométricas (CV AAS, F AAS, ICP-MS e GV AAS).

O método mostrou-se extremamente simples e rápido, e por se tratar de uma microemulsão regular, ou seja, uma microemulsão água em óleo (A/O), a fase aquosa está presente em menor volume, aliando a extração dos analitos à sua pré-concentração. Além disso, o procedimento proposto apresenta inúmeras vantagens sobre os métodos regularmente empregados para a determinação de metais em amostras de óleos combustíveis, como: (i) a formação espontânea da microemulsão, não sendo necessário uma agitação vigorosa; (ii) a maior estabilidade da microemulsão frente as emulsões, possibilitando uma maior interação entre as fases orgânica e aquosa, podendo resultar em uma maior eficiência de extração; (iii) a simplicidade na formação do sistema microemulsionado em amostras com elevado teor de álcool, como as gasolinas comerciais brasileiras, diferentemente das emulsões que necessitam de condições específicas para sua formação nesse tipo de amostra; (iv) a não necessidade de destruição da matéria orgânica da amostra, que geralmente é realizada sob condições extremas de acidez; (v) não emprega solventes orgânicos de maior toxicidade, como o hexano, xileno, entre outros, que são comumente empregados como diluentes; (vi) é capaz de promover a transferência dos metais da fase orgânica para a fase aquosa/alcoólica,



simplificando a matriz; (vii) há a possibilidade de calibração com padrões aquosos, diminuindo assim as interferências observadas nas técnicas espectrométricas.

## **10.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Consumo de combustíveis no Brasil subiu 0,4% na comparação entre 2017 e 2016. *Disponível em:* <<http://www.anp.gov.br/noticias/4334-consumo-de-combustiveis-no-brasil-subiu-0-4-na-comparacao-entre-2017-e-2016>>, acesso em Janeiro de 2019.
- AL-SWAIDAN, H. M. Determination of vanadium and nickel in oil products from Saudi Arabia by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). *Anal. Letters*, 26, 141-146, **1993**. [A]
- AL-SWAIDAN, H. M. Trace determination of vanadium and nickel in Saudi Arabian petroleum and petroleum products by microemulsion ICP-MS. *At. Spectrosc.*, 14, 170-173, **1993**. [B]
- AMORIM, F. A. C.; LIMA, D. C.; AMARO, J. A. A.; *et al.* Methods for vanadium determination in fuel oil by GF AAS with microemulsification and acid digestion sampling. *J. Braz. Chem. Soc*, 18 (8), 1566–1570, **2007**.
- ANSELMINI, A.; TITTARELLI, P.; KATSKOV, D. A. Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B – Atomic Spectroscopy*, 57 (3), 403-411, **2002**.
- AUCELIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. Comparative study of electrothermal atomic absorption spectrometric methods for the determination of silver in used lubricating oils. *Analyst*, 125 (9), 1673-1679, **2000**.

- BAKIRCIOGLU, D.; TOPRAKSEVER, N.; KURTULUS, Y. B. Determination of zinc in edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure. *Food Chemistry*, 151, 219-224, **2013**.
- BECHER, P. *Emulsions: Theory and Practice*. 2 ed. New York: Reinhold, **1965**.
- BENITA, S., ed.; *Submicron emulsion in drug targeting and delivery*, Harwood Academic: Amsterdam, 1998.
- BETTINELLI, M.; TITTARELLI, P. Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of Ni and V in fuel oils. *J. At. Anal. Spectrom.*, 9, 805-812, **1994**.
- BEZERRA, M. A. Aplicação de matriz 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**.
- BIZZO, W. A. Combustíveis: geração, distribuição e utilização de vapor. Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: < <http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP2.pdf> >, acesso em Dezembro de 2018.
- BJORN, E.; FRECH, W. Introduction of high carbon content solvents into inductively coupled plasma mass spectrometry by a direct injection high efficiency nebuliser. *Anal. Bioanal. Chem.*, 376, 274–278, **2003**.
- BOTTO, R.I.; ZHU, J.J. Universal calibration for analysis of organic Solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 11 (9), 675-681, **1996**.

- BOUCHEMAL, K.; BRIANÇON, S.; PERRIER, E.; FESSI, H. Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, iol and surfactant optimization. *International Journal of Pharmaceutics*, 280 (1-2), 241-251, **2004**.
- BRANDÃO, G.P.; CAMPOS, R.C.; LUNA, A.S. Determination of mercury in gasoline by cold vapor atomic absorption spectrometry with direct reduction in microemulsion media. *Spectrochim Acta Part B*, 60, 625–631, **2005**.
- BRANDÃO, G. P.; DE CAMPOS, R. C.; DE CASTRO, E. V. R.; DE JESUS, H. C. Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization. *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 880–884, **2008**.
- BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Quim. Nova*, 27 (3), 472-482, **2003**.
- BRUHN, C.; CABALÍN, F.V. Direct determination of Ni in gas oil by ET AAS. *Anal. Chim. Acta*, 147, 193-203, **1983**.
- BRUM, D. M. Extração induzida por quebra de emulsão: uma nova estratégia para determinação de metais traços em amostras de óleo. Tese de Doutorado, UFV. Minas Gerais, **2011**.
- Brum, D. M.; Cassella, R. J.; Pereira Netto, A.D. Multivariate optimization of a liquid-liquid extraction of the EPA-PAHs from natural contaminated waters prior to determination by liquid chromatography with fluorescence detection. *Talanta*, 74, 1392-1399, **2008**.
- BRUM, D.M.; LIMA, C.F.; ROBAINA, N.F.; FONSECA, T.C.O., CASSELLA, R.J. Multiple response optimization for Cu, Fe and Pb determination in

naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry with sample injection as detergent emulsion. *Spectrochim. Acta Part B*, 66, 338–344, **2011**.

- BULDINI, B.; ALDRIGHETTI, F. Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. *Journal of Chromatography*, 789, 549-555, **1997**.
- BURGUERA, J. L.; AVILA-GOMEZ, R. M.; BURGUERA, M.; *et al.* Optimum phase-behavior formulation of surfactante/oil/water systems for the determination of chromium in heavy crude oil and in bitumen-in-water emulsion. *Talanta*, 61 (3), 353-361, **2003**.
- BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Analytical applications of emulsions and microemulsions. *Talanta*, 96, 11– 20, **2012**.
- BUTCHER, D.J. Speciation of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl and its derivatives: a review. *Appl. Spectros. Rev.*, 37, 1–17, **2002**.
- CALDAS, L. F. S. Desenvolvimento de estratégias de preparação da amostra para determinação de metais (Cu, Fe e Mn) em óleos isolantes e lubrificantes usados empregando espectrometria de absorção atômica. Tese de Doutorado, UFF. Niterói, **2012**.
- CALDAS, L. F. S.; BRUM, D. M.; DE PAULA, C. E. R.; *et al.* Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 110, 21-27, **2013**.
- CALDAS, L. F. S.; FRANCISCO, B. B.; PEREIRA NETTO, A. D.; *et al.* Multivariate optimization of a spectrophotometric method for copper determination in Brazilian sugar-cane spirits using the Doehlert design. *Microchemical Journal*, 99 (1), 118-124, **2011**.

- CALDAS, L.F.S.; DE PAULA, C.E.R.; BRUM, D.M.; LEPRI, F.G.; CASSELLA, R.J. Evaluation of different methods for copper determination in insulating oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Quím. Nova*, 37, 776–782, **2014**.
- CALDAS, L.F.S.; DE PAULA, C.E.R.; BRUM, D.M.; CASSELLA, R.J. Application of a fourvariables Doehlert design for the multivariate optimization of copper determination in petroleum-derived insulating oils by GFAAS employing the dilute-and-shot approach, *Fuel*, 105, 503–511, **2013**.
- CAMEL, V. Review Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177-1233, **2003**.
- CAMPOS, R. C.; DOS SANTOS, H. R.; GRINBERG, P. Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using three-component solution. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 15-28, **2002**.
- CAPELO, J. L.; MADURO, C.; VILHENA, C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry. An overview. *Ultrason. Sonochem.*, 12 (3), 225-232, **2005**.
- CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; DE PAULA, C.E.R.; *et al.* Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (11), 1704-1711, **2010**.
- CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; LIMA, C. F.; *et al.* Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking. *Anal. Chim. Acta*, 690 (1), 79–85, **2011**.

- CASSELLA, R.J.; BRUM, D.M.; ROBAINA, N.F.; ROCHA, A.A.; LIMA, C.F. Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 27, 364–370, **2012**.
- CASSELLA, R.J.; BARBOSA, B.A.R.S.; SANTELLI, R.E.; RANGEL, A.T. Direct determination of arsenic and antimony in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry with microemulsion sample introduction and iridium permanent modifier. *Anal. Bioanal. Chem.*, 379, 66–71, **2004**.
- CASTRO, M.T.P.O.; BACCAN, N. Application of factorial design in optimization of preconcentration procedure for copper determination in soft drink by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 65, 1264-1269, **2005**.
- CHAVES, E.S.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M.T.C.; CURTIUS, A.J., VANHAECKE, F. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution. *Spectrochim. Acta Part B*, 66, 733–739, **2011**.
- CHILOV, S. Determination of small amounts of mercury. *Talanta*, 22 (3), 205-232, **1975**.
- CLH Especificaciones de productos. Gasolina 95 y Gasolina 98 (2015). *Disponível em:* < <http://www.clh.es/index.cfm?lang=sp> >, acesso em Outubro de 2017.
- CONSTANTINIDES, P. P.; WELZEL, G.; ELLENS, H.; *et al.* Water-in-oil microemulsions containing medium-chain fatty acids salts: Formulation and intestinal absorption enhancement evaluation. *Pharmaceutical Research*, 13, 210-215, **1996**.
- CUNHA, F.A.Z.; SOUSA, R.A.; HARDING, D.P.; *et al.* Automatic microemulsion preparation for metals determination in fuel samples using a

flow-batch analyzer and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*, 727, 34–40, **2012**.

- CUNHA J.R.; FIALHO, S.L.; CARNEIRO, L.B.; ORÉFICE, F. Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, 66 (3), 385-391, **2003**.
- DAMIN, I. C. Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Níquel e Vanádio em Petróleo por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite. Dissertação de Mestrado, UFRGS. Porto Alegre, **2005**.
- DANIELSSON, I.; LINDMAN, B. The definition of microemulsion. *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*, 3 (4), 391-392, **1981**.
- DE LA GUARDIA, M.; SANCHEZ, M. J. Determination of manganese in gasolines by atomic absorption spectroscopy using emulsions. *At. Spectrosc.*, 3, 36-38, **1982**.
- DOEHLERT, D. H. Uniform Shell Designs. *Applied Statistics*, 19, 231-239, **1970**.
- DONATI, G.L.; AMAIS, R.S.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J.A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 28, 755–759, **2013**.
- DOYLE, A.; TRISTÃO, M. L. B.; FELCMAN, J. Study of fuel insolubles: Formation conditions and characterization of copper compounds. *Fuel*, 85, 2195-2201, **2006**.
- DRESSLER, V. L. Emprego do dietilditiofosfato de amônio para separação da matriz e pré-concentração do analito em sistema FI-ICP-MS. Tese de Doutorado, UFSC. Florianópolis, **1999**.



- DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C.L.P.; SZATMARI, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. *Spectrochim. Acta B*, 57, 1979–1990, **2002**.
- Energy Information Administration (EIA). *Disponível em:* < <http://www.eia.doe.gov> >, acesso em Janeiro de 2019.
- Environmental Protection Agency (EPA), m.3. Acid digestion of oils for metals analysis by atomic absorption or ICP spectrometry, **1996**.
- Environmental Protection Agency (EPA), m.3. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, **1994**.
- Environmental Protection Agency (EPA). Manganese, **1996**. Disponível em: < <http://www.epa.gov/iris/subst/0373.html> >, acesso Janeiro de 2019.
- FERREIRA, S.L.C.; DE ANDRADE, J.B.; KORN, M.A.; *et al.* Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 358–367, **2007**.
- FERREIRA, S.L.C.; DOS SANTOS, H.C.; FERNANDES, M.S.; CARVALHO, M.S. Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J Anal. At. Spectrom.*, 17, 115-120, **2002**.
- FORMARIZ, T.P.; URBAN, M.C.C.; SILVA JR., A.A.; GREMIÃO, M.P.D.; OLIVEIRA, A.G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41 (3), 301-313, **2005**.

- FRANCISCO, B. B. A. Desenvolvimento de metodologia para a determinação de As e Sb total e Hg inorgânicos em amostras salinas empregando diferentes técnicas de geração de vapor. Tese de Doutorado, UFF. Niterói, **2013**.
- FRESCHI, G. P.; DAKUZAKU, C. S.; NETO, J. A.; MORAES, M. Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite – uma revisão da técnica e aplicações. *Eclética Química*, 25, 213-226, **2000**.
- FRIBERG, S. E.; BOTHOREL, P. Microemulsions: Structure and Dynamics. CRM: Boca Raton, **1988**.
- FROES, R. E.; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, J. B. Emprego da modificação Química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. *Revista Analytica*, 23, 32-43, **2006**.
- GRIFFIN, W. C. J. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 5 (4), 249-256, 1954.
- HATCH, W. R.; OTT, W. L. Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 40 (14), 2085-2087, **1968**.
- HAUSLER, D.; CARLSON, R. Application of plasma spectrometry in the petroleum industry. *Spectrochim. Acta Rev.*, 14, 125-140, **1991**.
- HE, Y.M.; ZHAO, F.F., ZHOU, Y.; AHMADA, F.; LING, Z.X. Extraction induced by emulsion breaking as a tool for simultaneous multi-element determination in used lubricating oils by ICP-MS. *Anal. Methods*, 7 , 4493–4501, **2015**.

- HE, Y.M.; CHEN, J.J.; ZHOU, Y.; *et al.* Extraction induced by emulsion breaking for trace multi-element determination in edible vegetable oils by ICP-MS. *Food Chemistry*, 6 (14), 5105-5111, **2014**.
- HELLAL, F.; DACHRAOUI, M. Application of Doehlert matrix to the study of flow injection procedure for selenium (IV) determination. *Talanta*, 63, 1089-1094, **2004**.
- HILEMAN, B. The environment and Parkinson's. *Chem.&Engineer.News*. 79, 35 – 37, **2001**.
- HOAR, T.P.; SCHULMAN, J.H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydromicelle. *Nature*, 152, 102-105, **1943**.
- HOUK, R. S. Elemental and isotopic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Acc. Chem. Res.*, 27, 333-339, **1994**.
- HUANG, S. J.; JIANG, S. J. Determination of Zn, Cd and Pb in vegetable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom*, 16 (6), 664-668, **2001**.
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Determinação da inflamabilidade e combustibilidade de líquidos. Disponível em: <[http://www.ipt.br/solucoes/48determinacao\\_da\\_inflamabilidade\\_e\\_combustibilidade\\_de\\_liquidos.htm](http://www.ipt.br/solucoes/48determinacao_da_inflamabilidade_e_combustibilidade_de_liquidos.htm)>, acesso em Outubro de 2014.
- JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie, New York, USA, **1992**.
- JONES, E.G.; BALSTER, L.M. Impact of Additives on the autoxidation of a thermally stable aviation fuel. *Energy & Fuels*, 11, 610-614, **1997**.

- KALITCHIN, Z. D.; BONEVA, M. I.; IVANOV, S. K.; *et al.* The effect of some metals on the oxidative and storage stability of gasoline. *Proceedings of the International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*, Rotterdam, 5<sup>th</sup> October **1994**.
- KHMELNITSKY, Y.L.; HOEK, A.V.; VEEGER, C.; VISSER, A.J.W.G. Detergentless microemulsions as media for enzymatic reactions. Spectroscopic and ultracentrifugation studies. *Journal of Physical Chemistry*, 93 (2), 872-878, **1989**.
- KIURU, L. *Proceedings of the Regional Workshop on Better Air Quality in Asia and Pacific Rim Cities*, Hong Kong, 16–18, **2002**.
- KORN, M. G. A.; SANTOS, D. C. N. B.; GUIDA, M. A. B.; *et al.* Evaluation of digestion procedures for simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, 21(12), 2278-2284, **2010**.
- KORN, M.A.; DE ANDRADE, J.B.; DE JESUS, D.S.; *et al.* Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques. *Talanta*, 69, 16–24, **2006**.
- KORN, M.G.A.; DOS SANTOS, D.S.S.; WELZ, B.; *et al.* Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. *Talanta*, 73, 1–11, **2007**.
- KOWALEWSKA, Z.; RUSZCZYNSKA, A.; BULSKA, E. Cu determination in crude oil distillation products by atomic absorption and inductively coupled plasma mass spectrometry after analyte transfer to aqueous solution. *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 351–359, **2005**.
- KOWALEWSKA, Z.; BULSKA, E.; HULANICKI, A. Organic palladium and palladiummagnesium chemical modifiers in direct determination of Pb in

fractions from distillation of crude oil by ET AAS. *Spectrochim. Acta Part B*, 54, 835-843, **1999**.

- KRUG, FJ; NÓBREGA, JA; OLIVEIRA, PV. Espectrometria de Absorção Atômica. Parte 1. Fundamentos e atomização com chama, **2004**. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>, acesso em Dezembro de 2018.
- KUMAR, S. J.; GANGADHARAN, S. Determination of trace elements in naphtha by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions. *J. At. Anal. Spectrom.*, 14, 967-971, **1999**.
- Lei nº 13.033 de 24 de Setembro de 2014. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2011-2014/2014/lei/l13033.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/l13033.htm)>, acesso em Junho de 2017.
- Lei nº 13.263 de 23 de Março de 2016. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm)>, acesso em Janeiro de 2019.
- LEITE, A.J.C.; KOLLING, L.; FERRÃO, M.F.; SAMIOS, D.; SILVA, M.M. Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.*, 142, 62-67, **2018**.
- LEITE, R.H.L. Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões. Dissertação de Mestrado, UFRGN. Natal, **1995**.
- LEPRI, F. G.; CHAVES, E. S.; VIEIRA, M. A.; *et al.* Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques - A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46 (3), 175-206, **2011**.

- LIANG, L.; HORVAT, M.; DANILCHIK, P. A novel analytical method for determination of picogram levels of total mercury in gasoline and other petroleum based products. *Sci. Total Environ.*, 187, 57–64, **1996**.
- LISBÔA, C. P.; LOH, W. Físico-química de soluções de polímeros e surfactantes. Unicamp, 2002. Disponível em: <<http://www.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qp433/seminarios/2002/chrislane.pdf>>, acesso em Junho de 2017.
- LLORENT-MARTÍNEZ, E.J.; ORTEGA-BARRALES, P.; FERNÁNDEZ DE CÓRDOVA, M.L.; *et al.* Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain. *Food Chemistry*, 127, 1257-1262, **2011**.
- LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P.; *et al.* Development of a method to determine Ni and Cd in biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fuel*, 90 (1), 142-146, **2011**.
- LORD, C. J. Determination of trace-metals in crude-oil by inductively coupled plasma mass-spectrometry with microemulsion sample introduction. *Analytical Chemistry*, 63 (15), 1594-1599, **1991**.
- MEHTA, S.K.; BALA, K. Tween-based microemulsions: a percolation view. *Fluid Phase Equilibria*, 172 (2), 197-209, **2000**.
- MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S. Water in Soybean Oil Microemulsions as Medium for Electrochemical Measurements. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(4), 628-636, **2003**.
- MIGUEL, E. M. Determinação de chumbo em querosene e óleo lubrificante por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de bismuto e amostra preparada em meio microemulsionado. Dissertação de Mestrado, PUC. Rio de Janeiro, **2008**.

- MILLER, J.C.; MILLER, J.N. *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd ed., Ellis Horwood PTR Prentice Hall: Chichester, **1993**.
- MINADEO, R. *Petróleo, a maior indústria do mundo*. Rio de Janeiro: Thex Editora, **2002**.
- MIZUIKE, A. *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*. Springer, Berlin, **1983**.
- MOLINERO, A. L.; CASTILLO, J. R. Determination of Ni and V in oil by ICP OES with microemulsion sample introduction. *Anal. Letters*, 31, 903-911, **1998**.
- MORENO, R. G.; OLIVEIRA, E.; OLIVEIRA, P. V.; PEDROTTI, J. J. Uma Célula Eletroquímica de Fluxo para Modificação Permanente de Tubo De Grafite Empregado em Absorção Atômica. *Química Nova*, 24, 404-407, **2001**.
- MURILLO, M.; CHIRINOS, J. Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by ICP OES. *J. At. Anal. Spectrom.*, 9, 237-240, **1994**.
- MUSA, M. M.; MARKUS, W.M.; ELGHONDI, A.A.; *et al.* Neutron activation analysis of major and trace elements in crude petroleum. *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 198, 17-22, **1995**.
- NAKAMOTO, Y. Rapid determination of arsenic in thermally cracked gasoline by graphite furnace AAS. *Bunseki Kagaku*, 49, 43-47, **2000**.
- NASCENTES, C. C. Emprego de diferentes estratégias para análises em larga escala: screening, extração ultra-sônica e pré-concentração por ponto nuvem. Tese de Doutorado, UEC. Campinas, **2002**.

- NOGUEIRA, A. R.; FLORES, E. M.; KRUG, F. J.; *et al.* Aquecimento por microondas: conceitos teóricos. Cap. 5: Digestão de Amostras Assistida por Microondas, **2001**.
- NOMNGONGO, P.N.; NGILA, J.C.; KAMAU, J.N.; MSAGATI, T.A.M.; MOODELY, B. Preconcentration of molybdenum, antimony and vanadium in gasoline samples using Dowex 1-x8 resin and their determination with inductively coupled plasma – optical emission spectrometry. *Talanta*, 110, 153–159, **2013**. [A]
- NOMNGONGO, P.N.; NGILA, J.C.; KAMAU, J.N.; *et al.* Pre-concentration of trace elements in short chain alcohols using different commercial cation exchange resins prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta*, 787, 78–86, 2013. [B]
- NOMNGONGO, P.N.; NGILA, J.C. Multivariate optimization of dual-bed solid phase extraction for preconcentration of Ag, Al, As and Cr in gasoline prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. *Fuel* 139, 285-291, **2015**.
- NOMNGONGO, P.N.; NGILA, J.C.; MSAGATI, T.A.M.; MOODLEY, B. Chemometric optimization of hollow fiber-liquid phase microextraction for preconcentration of trace elements in diesel and gasoline prior to their ICP-OES determination. *Microchemical Journal*, 114, 141-147, **2014**.
- OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; *et al.* Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, 27 (1), 131-138, **2004**.
- OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; FERREIRA, M. M. C. Uso da análise exploratória de dados na avaliação de modificadores químicos para determinação direta e simultânea de metais em álcool combustível por GF-AAS. *Eclét. Quim.*, 31 (1), 7-12, **2006**.



- OLIVEIRA, A. P.; MORAES, M.; GOMES NETO, J. A.; LIMA, E. C. Simultaneous Determination of Al, As, Cu, Fe, Mn, and Ni in fuel ethanol by GFAAS. *At. Spectrosc.*, 23, 39-43, **2002**.
- OMBABA, J.M., BARRY, E.F. Determination of (methylcyclopentadienyl) manganetricarbonyl in gasoline by capillary gas-chromatography with alternating-current plasma emission detection. *J. Chromatogr. A*, 678, 319–325, **1994**.
- PEREIRA, F. M.; BRUM, D. M.; LEPRI, F. G.; *et al.* Extraction induced by emulsion breaking as a tool for Ca and Mg determination in biodiesel by fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) using Co as internal standard. *Microchemical Journal*, 117, 172-177, **2014**.
- PEREIRA, F.M.; ZIMPECK, R.C.; BRUM, D.M.; CASSELLA, R.J. Novel extraction induced by emulsion breaking as a tool for the determination of trace concentrations of Cu, Mn and Ni in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 117, 32–38, **2013**.
- POLSS, P. What additives do for gasoline? *Hydrocarbon Processing*, 52, 61-68, **1973**.
- POLUEKTOV, N. S.; VITKUN, R. A.; ZELYUKOVA, Y. V. Determination of milligram amounts of Mercury by atomic absorption in the gaseous phase. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 19 (8), 937-942, **1964**.
- Portaria ANP nº 309 de 27 de Dezembro de 2001. *Disponível em:* < [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br) >, acesso em Janeiro de 2019.
- PRIEGO-CAPOTE, F.; DE CASTRO, L. Analytical uses of ultrasound - I. Sample preparation. *Trac-Trends Anal. Chem.*, 23 (9), 644-653, **2004**.

- PYRZYNSKA, K.; TROJANOWICZ, M. Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis. *Critical Reviews. Analytical Chemistry*, 29, 313-321, **1999**.
- REBOUÇAS, M.V.; DOMINGOS, D.; SANTOS, A.S.O.; SAMPAIO, L. Determination of trace metals in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry: comparison between direct injection and microemulsion pretreatment procedures. *Fuel Process. Technol.*, 91, 1702–1709, **2010**.
- REBOUÇAS, M.V.; FERREIRA, S.L.C.; BARROS NETO, B.D. Arsenic determination in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration using multiple injections. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 18, 1267–1273, **2003**.
- RESANO, M.; RELLO, L.; FLÓREZ, M.; BELARRA, M.A. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66, 321–328, **2011**.
- RESANO, M.; FLÓREZ, M.R.; GARCÍA-RUIZ, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 88, 85-97, **2013**.
- Resolução do CIMA nº 1 de 04 de Março de 2015. *Disponível em:* <<https://www.jusbrasil.com.br/diarios/87237712/dou-secao-1-06-03-2015-pg-17>>, acesso em Junho de 2017.
- REYES, M. N.; CAMPOS, R. C. Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 70, 929-932, **2006**.

- REYES, M.N.M.; CAMPOS, R.C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers. *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 615–624, **2005**.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27, 771-780, **2004**.
- RIBEIRO, A.S.; ARRUDA, M.A.; CADORE, S. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. Uma revisão crítica. *Química Nova*, 25, 296-405, **2002**.
- ROBAINA, N.F.; BRUM, D.M.; CASSELLA, R.J. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of chromium and manganese in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 99, 104–112, **2012**.
- ROBAINA, N.F.; SORIANO, S.; CASSELLA, R.J. Polyurethane foam loaded with SDS for the adsorption of cationic dyes from aqueous medium: Multivariate optimization of the loading process. *J. Hazard. Mater.*, 167, 653-659, **2009**.
- ROBBINS, W.K. Analysis of petroleum for trace-metals - determination of trace quantities of manganese in petroleum and petroleum-products by heated vaporization atomic-absorption. *Anal. Chem.*, 46, 2177–2182, **1974**.
- ROLDAN, P. S.; ALCANTARA, I.L.; PADILHA, C.C.F.; PADILHA, P.M. Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups. *Fuel*, 84, 305–309, **2005**.

- ROLDAN, P. S.; KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica empregando filamentos de tungstênio. *Revista Analytica*, 25, 58-68, **2006**.
- ROSSI, C.G.F.T.; DANTAS, T.N.C.; NETO, A.A.D.; MACIEL, M.A.M. Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Ver. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra*, Seropédica, RJ, EDUR. 26, 45-66, **2007**.
- SÁBIO, R.M.; OLIVEIRA, S.R.; TOGNOLLI, J.O.; GOMES-NETO, J.A. Determination of zinc in lubricating oil by flame MS employing ultrasonic extraction. *At. Spectrosc.*, 32, 240–245, **2011**.
- SAINT'PIERRE, T. D.; DIAS, L. F.; MAIA, S. M.; *et al.* Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques. *Spectrochim. Acta - Part B*, 59 (4), 551-558, **2004**.
- SAINT'PIERRE, T. D. Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Metais Traço em Álcool Combustível e Gasolina por Espectrometrias de Absorção Atômica e de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado. Dissertação de Mestrado, UFSC. Florianópolis, **2004**.
- SANTOS, A. X.; SILVA, A. M.; VACCARI, G.; SILVA, W. N. Tratamento de Emulsões de água em óleo no processamento primário do petróleo. *Universo de petróleo e gás*, **2010**. Disponível em: <[http://www.univen.edu.br/revista/universo\\_petroleo\\_02.pdf](http://www.univen.edu.br/revista/universo_petroleo_02.pdf)>, acesso em Junho de 2017.
- SANTOS, D.S.S.; KORN, M.G.A.; GUIDA, M.A.B.; *et al.* Determination of copper, iron, lead and zinc in gasoline by sequential multielement flame

- atomic absorption spectrometry after solid phase extraction. *J. Braz. Chem. Soc.*, 22, 552–557, **2011**.
- SCHEEPERS, P. T. J.; BOS, R. P. Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective .1. origin of incomplete combustion products. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 64 (3), 149-161, **1992**.
  - SEBOR, G.; LANG, I.; KOLIHOVA, D.; WEISSER, O. Effect of the type of organometallic iron and copper-compounds on the determination of both metals in petroleum samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 107, 1350-1355, **1982**.
  - SILVA JUNIOR, M. M.; BASTOS SILVA, L. O.; LEAO, D. J.; *et al.* Determination of mercury in alcohol vinegar samples from Salvador, Bahia, Brazil. *Food Control*, 47, 623-627, **2015**.
  - SILVA, I.A.; CAMPOS, R.C.; CURTIUS, A.J.; SELLA, S.M. Determination of lead and copper in kerosene by electrothermal atomic absorption spectrometry: stabilization of metals in organic media by a three-component solution. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 749–754, **1993**.
  - SILVA, L. M. S. Avaliação de procedimentos analíticos com vistas a determinação eletroanalítica de metais em gasolina. Dissertação de Mestrado, UFMA. São Luis, **2004**.
  - SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; & CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica (8ª ed.). (M. T. Pasquini, Trad.) São Paulo: Pioneira Thomson Learning, **2006**.
  - SORIANO, S.; PEREIRA NETTO, A.D.; CASSELLA, R.J. Multivariate optimization of a microwave-assisted leaching procedure using dilute acid solutions, for FAAS determination of Cu, Fe, Mn, and Zn in

multivitamin/multimineral supplements. *Anal. Bional. Chem.*, 387, 1113-1120, **2007**.

- SPIRIC, Z.; VUCKOVIC, I.; STAFILOV, T.; *et al.* Biomonitoring of air pollution with mercury in Croatia by using moss species and CV-AAS. *Environ Monit Assess*, 186, 4357-4366, **2014**.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17<sup>th</sup> edition, APHA/AWWAWPCF Washington, USA, 3-118, 3-28, **1989**.
- SWAN, H.B. Speciation and quantification of organic manganese compounds in gasoline by gas chromatography atomic emission spectroscopy. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 63, 491–498, **1999**.
- TEIXEIRA, L. S. G.; OLIVEIRA, F. S.; DOS SANTOS, H. C.; *et al.* Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in Brazilian gasoline. *Fuel*, 87 (3), 346-352, **2008**.
- TEIXEIRA, L.S.G.; ROCHA, R.B.S.; SOBRINHO, E.V.; *et al.* Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after preconcentration on cellulose paper. *Talanta*, 72, 1073–1076, **2007**.
- TORRES, D. P. Desenvolvimento de métodos simples e rápidos para determinação de mercúrio total e inorgânico em amostras biológicas por espectrometria de absorção atômica com vapor frio. Dissertação de Mestrado, UFSC. Florianópolis, **2009**.
- TRINDADE, A.S.N.; DANTAS, A.F.; LIMA, D.C.; FERREIRA, S.L.C.; TEIXEIRA, L.S.G. Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Food Chem.* 185, 145–150, **2015**.

- TSALEV, D.L.; D'ULIVO, A.; LAMPUGNANI, L.; DI MARCO, M.; ZAMBONI, R. Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in ET AAS. Part 1. Optimization studies. *J. Anal. At. Spectrom.*, 10, 1003-1009, **1995**.
- VALE, M. G. R.; DAMIN, I. C. F.; KLASSEN, A.; *et al.* Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, 77 (2), 131-140, **2004**.
- VALKOVIC, V. Trace element analysis. London: Taylor & Francis Ltd, **1975**.
- VICENTINO, P. O.; BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J. Development of a method for total Hg determination in oil samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after its extraction induced by emulsion breaking. *Talanta*, 132, 733-738, **2015**.
- WELZ B, SPERLING M. Atomic absorption spectrometry: third, completely revised edition. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- WELZ, B. *3º Curso Básico e Tópicos Avançados em Espectrometria de Absorção Atômica e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2007**.
- WELZ, B. Atomic absorption spectrometry. Weinheim: VCH, **1985**.
- WELZ, B.; HE, Y. H.; SPERLING, M. Flow-injection online acid digestion and pre-reduction of arsenic for hydride generation atomic-absorption spectrometry - a feasibility study. *Talanta*, 40 (12), 1917 – 1926, **1993**.

## **11. PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS**

- VICENTINO, P.O.; CASSELLA, R.J. Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline. *Talanta*, 162, 249-255, **2017**.