

9 Conclusões

Neste trabalho, duas abordagens diferentes para análise de amostras de óleos e gorduras foram estudadas visando o desenvolvimento de métodos analíticos baseados em técnicas que utilizam o plasma indutivamente acoplado (ICP). Na Tabela 36 são mostradas as metodologias desenvolvidas, bem como as técnicas utilizadas para a análise das amostras (óleo diesel, óleo combustível residual, óleo cru, asfaltenos e óleos e gorduras comestíveis). A primeira abordagem tratou da emulsificação/microemulsificação da amostra com uso de n-propanol, enquanto na segunda abordagem, os metais-traço foram extraídos em solução de ácido nítrico com a utilização de ultra-som.

A emulsificação/microemulsificação em n-propanol foi aplicada com sucesso nas amostras de óleo diesel e óleo combustível, formando emulsões com estabilidade mínima de 45 min. Em óleo cru, óleos e gorduras comestíveis, foram formadas microemulsões bastante estáveis. Otimizações instrumentais foram necessárias para introdução destas emulsões e microemulsões, como a utilização de oxigênio na linha do argônio carreador, aumento da potência de RF e otimização das alturas de observação para cada analito, devido à maior carga orgânica envolvida. A utilização de padrões inorgânicos nas curvas de calibração forneceu ótimos parâmetros analíticos de mérito, com LD na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1} . O que é comparável aos métodos já estabelecidos. A estabilidade dos analitos nas emulsões ou microemulsões acidificadas foi também uma vantagem desse procedimento. A aplicação de planejamento fatorial 2^3 permitiu avaliar os fatores experimentais que mais afetaram o desempenho deste método para a análise das amostras, mostrando que a acidificação prévia das amostras, bem como a utilização de oxigênio no vazão de argônio, são cruciais para o bom desempenho do método.

Tabela 36. Resumo das metodologias desenvolvidas

AMOSTRA	METODOLOGIA	ANALITOS	TÉCNICA
Óleo diesel	Emulsificação em n-propanol	Cr, Mo, Ti e V	PN-ICP OES
Óleo combustível residual	Emulsificação em n-propanol	Cr, Mo, Ti e V	PN-ICP OES
Óleo cru	Emulsificação em n-propanol	Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Ti, V e Zn	PN-ICP OES
Óleo cru	Extração ácida assistida por ultra-som	Cd, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn	PN-ICP OES
Asfaltenos	Extração ácida assistida por ultra-som	Fe, Ni e V	PN-ICP OES
Óleos vegetais comestíveis	Emulsificação em n-propanol	Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni	PN-ICP OES
Óleos vegetais comestíveis	Extração ácida assistida por ultra-som	Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn	PN-ICP OES
Óleos vegetais comestíveis	Extração ácida assistida por ultra-som	Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn	PN-ICP-MS
Manteiga e margarina	Emulsificação em n-propanol	Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni	PN-ICP OES
Margarina	Extração ácida assistida por ultra-som	Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn	PN-ICP OES
Margarina	Extração ácida assistida por ultra-som	Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn	PN-ICP-MS

Outras vantagens a serem destacadas para o procedimento de emulsificação/microemulsificação são: (i) a possibilidade de alcançar alta sensibilidade (devido ao baixo fator de diluição) para análise de petróleo por ICP OES sem requerer sua decomposição ácida. Nesse caso, as microemulsões mostraram tolerâncias para maiores quantidades de óleo cru, minimizando o fator de diluição quando comparado aos procedimentos mais tradicionais de preparação de amostra, como, decomposição ácida por micro-ondas ou emulsificação com detergente (Triton X-100). (ii) permitir o uso de padrões inorgânicos para a calibração assim como é feito pelo método de dissolução ácida assistida por micro-ondas, (iii) minimização da perda potencial de amostra devido à volatilização ou precipitação e de contaminação dada a simplicidade do procedimento, (iv) o menor tempo de preparação e a simplicidade do procedimento (quando as condições para a formação da microemulsão já estão estabelecidas) e (v) correlação de sinal com padrões de calibração preparados com analitos inorgânicos em solução aquosa acidificada de n-propanol.

A segunda abordagem, a extração ácida de metais-traço assistida por ultra-som foi aplicada para óleo cru, asfaltenos e óleos e gorduras comestíveis. A aplicação da análise de componentes principais (PCA) e análise de fatores (FA) mostrou que a concentração de ácido nítrico e o tempo de aquecimento são as variáveis mais importantes e que o ajuste destes parâmetros são cruciais para promover boas recuperações do analito. A sonicação mostrou-se também crucial ao processo de extração, mas apresentou-se como um parâmetro bem robusto dentro da faixa de tempo de exposição estudada. Um estudo a fim de avaliar se a posição dos tubos no banho ultra-sônico influenciava na extração quantitativa dos analitos indicou que, no banho utilizado nesse trabalho, esta variável não foi relevante. O método foi testado usando uma amostra de referência de óleo combustível e duas amostras de óleo cru. Os resultados foram comparáveis aos valores certificados e aqueles alcançados quando do emprego do método tradicional de decomposição ácida por micro-ondas. Foram obtidas recuperações próximas de 100% para todos os metais. Os resultados obtidos para amostras de óleo cru e asfaltenos, mostram que o procedimento assistido por ultra-som é adequado para a extração de metais destas amostras. Este processo não requer a homogeneização da amostra na solução (como é desejável nos procedimentos que envolvem emulsificação ou microemulsificação de amostra) sendo os analitos extraídos diretamente em solução, de onde uma alíquota é separada para introdução direta no

ICP. Este procedimento de extração de metais-traço em meio aquoso facilitou a adequação de parâmetros instrumentais de medição de sinal e de manutenção do plasma. Além disso, o processo de correlação de sinais da amostra com os das soluções de calibração é direto, requerendo apenas o ajuste da acidez dos meios. O procedimento proposto mostrou-se bastante atrativo devido ao reduzido uso de reagentes, baixo custo e reduzidos tempo e manuseio envolvidos. Um estudo adicional sobre a cavitação foi feito, comparando agitações em banho ultra-sônico e por vórtex, reforçando a vantagem do uso de ultra-som que proporcionou uma extração mais eficiente em menor tempo e possibilitando a aplicação em um maior número de amostras (sonicação de até 8 tubos no nosso caso). Já em óleos e gorduras comestíveis, foi possível a utilização de solução diluída de ácido nítrico, menor temperatura de aquecimento, mantendo o mesmo tempo de exposição ao ultra-som para a extração quantitativa dos analitos, em relação às amostras de petróleo aqui estudadas.

A extração ácida assistida por ultra-som aplicada nas amostras de óleos e gorduras comestíveis, utilizando solução diluída de ácido nítrico como agente de extração, favoreceu o uso de padrões aquosos nas curvas de calibração, bem como, o do sistema aquoso de introdução de amostras, sem necessidade de otimizações instrumentais. Além disso, esta abordagem propiciou a aplicação da técnica de ICP-MS para análise dos óleos e gorduras comestíveis, devido à menor carga ácida e orgânica envolvida nesta metodologia.

A partir das concentrações determinadas de Cu e Fe nas amostras de óleos comestíveis, através dos dois métodos sugeridos neste trabalho, pode-se afirmar que estes óleos encontram-se dentro da faixa considerada de boa qualidade, $0,02 - 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e $2 - 5 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, e portanto, próprios para o consumo.

A padronização interna, utilizada em todos os casos estudados, foi empregada com sucesso, minimizando potenciais interferências das matrizes analisadas e compensando eventuais diferenças de resposta analítica dos analitos presentes nas soluções de calibração e nas soluções de amostras introduzidas no ICP.

Fatores de diluição de 1:4 m/m foram utilizadas nas emulsões em n-propanol de óleo diesel e de óleo combustível residual, contra diluições de 1:7 m/m em emulsões em Triton X-100 e 1:5 m/m em diluição direta em solvente orgânico do óleo diesel ou do óleo combustível residual. Em óleo cru, diluições de 1:17 m/m foram utilizadas nas microemulsões em n-propanol e de 1:50 m/m na extração ácida assistida por ultra-som,

contra 1:100 m/m em decomposição ácida do óleo cru e 1:17 m/m em diluição direta do óleo cru. Diluições de 1:50 m/m também foram utilizadas para os asfaltenos em extração ácida assistida por ultra-som, contra 1:100 m/m em diluição direta dos asfaltenos. Já para os óleos e gorduras comestíveis, diluições de 1:10 m/m foram utilizadas em microemulsões em n-propanol contra 1:50 m/m em emulsões em Triton X-100. Em extração ácida, diluições de 1:2 m/m foram utilizadas para os óleos de oliva ou de soja, e de 1:20 m/m para a margarina. Possibilitando a determinação de quantidades-traço dos analitos e favorecendo os resultados em termos de limites de detecção e de quantificação.