

## 2 Análise de amostras de óleo e de gorduras por espectrometria atômica

A disponibilidade de resultados confiáveis de elementos em petróleo e derivados, bem como em óleos e gorduras comestíveis, possibilita diagnosticar níveis críticos dos constituintes naturais e contaminantes, aceitáveis para uma aplicação específica, propiciando assim, possibilidade de uma otimização adequada para a minimização de consequência adversa do uso de um óleo em particular. O desafio para químicos analíticos é o de elaborar uma metodologia que permita determinação rápida e confiável de metais-traço (total ou especiada), com um mínimo de preparação de amostra e potencialmente aplicável a uma larga variedade de matrizes. Além da simplicidade, tal método, idealmente, deveria ter capacidade para determinação multielementar, ser suficientemente sensível, rápido, preciso, exato, e ter baixos custos operacionais. Nesse capítulo, avaliaremos, comparativamente, as técnicas espectrométricas desenvolvidas para a determinação de traços de metais em amostras pastosas e oleosas, óleos crus, óleo combustível, asfaltenos, em margarina e óleo de oliva e de soja.

### 2.1. Desempenho das metodologias analíticas espectrométricas para a determinação de metais-traço em amostras de petróleo e derivados, e óleos e gorduras comestíveis.

Métodos ópticos de análise têm sido usados, extensivamente, na análise de produtos derivados da indústria petroquímica por possuírem várias das características citadas acima<sup>2-5,16,44</sup>. No caso da determinação de elementos-traço, a espectrometria atômica tem sido ferramenta de escolha nas análises de óleo cru e de seus derivados combustíveis, como também de outros materiais derivados do petróleo usados na indústria em geral, bem como na indústria alimentícia. A análise desses materiais é um

desafio analítico devido à complexidade de suas matrizes, o que requer cuidados especiais.

Existe um número extenso de referências na literatura sobre a análise de produtos de petróleo. Porém, em relação aos óleos e gorduras comestíveis, há uma quantidade consideravelmente menor. Óleos e gorduras comestíveis têm sido analisados para a determinação de diferentes elementos aos níveis de  $\text{sub } \mu\text{g g}^{-1}$ , usando um número de diferentes técnicas: voltametria<sup>63</sup>, espectrometria de emissão óptica<sup>47</sup> e ICP-MS<sup>64</sup>, embora, o método mais frequentemente utilizado na literatura seja o da espectrometria de absorção atômica, o que inclui alguns métodos oficiais<sup>64-66</sup>.

### 2.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A maior parte das metodologias descritas na literatura usa a chama como atomizador, (FAAS) o que permite determinações com sensibilidade na faixa de concentração de  $\text{mg L}^{-1}$  na amostra, fazendo-se necessário, em muitos casos, o uso de etapas de pré-concentração que, por sua vez, aumentam a complexidade do procedimento analítico<sup>16,52-53,48,67-76</sup>. Jacob e Klevay<sup>54</sup> reportaram que o método de espectrometria de absorção atômica empregado diretamente nas amostras não tratadas é aplicável somente a óleos vegetais com conteúdo de metal maior que  $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ .

O uso de atomizadores eletrotérmicos (ET), na espectrometria de absorção atômica tem tido maior atratividade no caso das amostras de derivados de petróleo. Esses atomizadores são compatíveis com uma grande variedade de solventes, aceitam amostras com alta carga orgânica e aquelas de maior viscosidade. O processo de aquecimento em etapas (programa de temperatura) ajuda a eliminar seletivamente componentes da matriz, minimizando interferências e facilitando o procedimento de calibração. Alguns trabalhos também foram feitos com a utilização de atomizadores eletrotérmicos para análise dos óleos e gorduras comestíveis<sup>46,65-66,75-81</sup>.

ET AAS é ainda uma técnica essencialmente monoelementar, muito embora a possibilidade de determinação seqüencial de dois ou três elementos atenuem um pouco esta limitação<sup>70</sup>. Alguns métodos de preparação da amostra têm sido investigados para a determinação direta de metais em óleo cru usando ET AAS<sup>68,82-84</sup>. No caso do óleo combustível, muitos trabalhos também têm sido reportados<sup>3,68,71,85-89</sup>.

Mais recentemente, o uso de instrumentos com fonte contínua com detecção CCD (espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua – HR-CS ET AAS) permitiu uma avaliação mais completa das perdas de analito durante as várias etapas do tratamento térmico que a amostra é submetida. Esse tipo de informação é crucial para o aumento da exatidão das determinações por ET AAS. Esse tipo de instrumento pode vir a simplificar o procedimento de determinação de mais de um elemento de modo seqüencial<sup>90</sup>.

### 2.1.2

#### **Espectrometrias de Fluorescência Atômica Óptica e de Raios-X**

Winefordner e colaboradores<sup>91</sup> foram pioneiros no uso da espectrometria de fluorescência atômica na determinação de vários elementos-traço em amostras derivadas da indústria de petróleo. Vários desses estudos foram feitos no âmbito do Programa para Análise de Óleos por Métodos Espectrométricos (SOAP) da Força Aérea Norte Americana, cujo objetivo era monitorar o desgaste das turbinas dos jatos militares através da quantificação de elementos chave usando técnicas espectrométricas. Vem dessa época o conceito do uso da fonte contínua de excitação (lâmpada de xenônio) objetivando determinação multielementar seqüencial possibilitando o afinamento rápido de comprimentos de onda característicos de excitação. Muito embora na fluorescência, o alto ruído proveniente de espalhamento de radiação seja um empecilho, diversos procedimentos usando esquemas fluorescentes de ressonância foram utilizados devido à praticidade das metodologias. Para a determinação dos metais refratários foram usados atomizadores eletrotérmicos e com a chama  $C_2H_2-N_2O$ , embora, o ruído do tipo de emissão de corpo negro tenha limitado grandemente a sensibilidade da técnica.

A espectrometria de fluorescência de raios-X (AFRX) foi incluída por Varnes<sup>92</sup> em seu artigo sobre a relevância da espectrometria atômica nas análises de materiais provenientes da indústria petroquímica. Em alguns trabalhos, procedimentos para a determinação de metais em óleos combustíveis, óleo cru e suas frações, usando AFRX foram validados<sup>18,40,93</sup>. Não foram verificados registros na literatura da utilização desta técnica para determinação de metais em óleos e gorduras comestíveis.

### 2.1.3 Espectrometria de Emissão Óptica em ICP

O ICP é uma fonte de atomização, ionização e excitação altamente eficiente podendo excitar (por processos de colisão e transferência de energia) os elementos mais refratários, quebrando e atomizando com facilidade óxidos e carbetos estáveis, devido às altas temperaturas alcançadas (6.000 a 10.000 K). O ICP é extremamente estável quando soluções aquosas ou ácidas são nebulizadas no seu interior, tolerando uma considerável carga de material orgânico, quando a potência do plasma e o processo de introdução da amostra são apropriadamente otimizados. Como o processo de emissão (retorno dos átomos/íons excitados para o estado fundamental) é simultâneo para todos os analitos na amostra, a técnica de ICP OES permite a determinação multielementar simultânea ou sequencial rápida, dependendo do tipo de espectrômetro utilizado e do desempenho do sistema de aquisição de dados<sup>3</sup>.

ICP OES já é uma técnica robusta e madura. Outra característica importante da técnica é sua faixa linear dinâmica que, dependendo do elemento, varia entre 4 e 6 ordens de grandeza, significativamente maior que as faixas observadas em ET AAS (2 a 3 ordens de grandeza).<sup>67</sup> Assim, com apenas uma curva analítica pode-se cobrir uma faixa de concentração necessária para a análise de amostras com variadas concentrações de analitos. Esta técnica também permite uma precisão em torno de 1 %, superior ao da ET AAS (2 a 5 %).<sup>3</sup> Em análises de amostras mais complexas, problemas relacionados com interferências da matriz (espectrais e não-espectrais) podem ser minimizados com a otimização do procedimento de preparação da amostra, escolha criteriosa das linhas de emissão e uso de métodos apropriados para introdução da amostra e dos padrões. Assim, essa técnica tem sido utilizada para a determinação de elementos-traço em amostras de petróleo e derivados<sup>24,67-68,70,94-109</sup>, bem como em óleos e gorduras comestíveis<sup>44,46-47,110-112</sup>.

#### 2.1.4 Espectrometria de Massa em ICP

O ICP produz uma alta quantidade de espécies ionizadas e principalmente monovalentes (>90 %). Esses íons podem ser introduzidos em um espectrômetro de massa, que separa as espécies de acordo com sua razão massa/carga. Em contraste com a enorme quantidade de linhas produzidas por emissão, existe somente um número limitado de massas/carga que potencialmente podem ser detectadas em espectrometria de massa, o que diminui, grandemente, possíveis interferências e facilita a análise final dos resultados. Assim, alternativamente aos métodos ópticos, a espectrometria de massa com fonte ICP (ICP-MS) pode ser usada para determinação elementar de traço em petróleo e seus derivados em óleos e gorduras comestíveis.

Em ICP-MS, a amostra é usualmente introduzida no plasma na forma de aerossol de solução aquosa. Esse tipo de procedimento evita, primeiramente, a introdução de carga orgânica dentro do espectrômetro, o que ocasionaria o entupimento dos amostradores e contaminação das lentes iônicas, além de minimizar interferências poliatômicas e supressão de sinal, afetando o poder de detecção da técnica. Em consequência, amostras pastosas como as de derivados de petróleo e óleos e gorduras comestíveis, precisam passar por um drástico processo de tratamento, tal como, a digestão ácida, antes da introdução no instrumento.

Muitos trabalhos foram reportados com a utilização desta técnica para a determinação de elementos traço em amostras de petróleo<sup>18,106-108,113-116</sup> e em amostras de óleos e gorduras comestíveis<sup>64,76,117-118</sup>.

A técnica de ICP-MS combina as vantagens de ICP (fonte eficiente de íons) e espectrometria de massa (alta sensibilidade, medição de isótopo) em uma técnica multielementar. Limites de detecção são geralmente muito menores do que em ICP OES; certos elementos podem ser detectados ao nível de  $\text{ng L}^{-1}$  em soluções aquosas.

Muito embora ICP-MS seja uma técnica notável com alta sensibilidade, grande seletividade e capacidade multielementar, a instrumentação é mais complexa e relativamente mais cara do que a utilizada em ICP OES. Além disso, o problema envolvendo a introdução de carga orgânica é significativamente mais problemático em ICP-MS do que em ICP OES.

## 2.2.

### **Técnicas de preparação de amostras de petróleo e derivados e óleos e gorduras comestíveis**

Métodos aplicando técnicas de espectrometria atômica não são absolutos e dependem da comparação com um conjunto de padrões. O uso de padrões aquosos é largamente usado, mas poderia causar um erro apreciável e redução na exatidão quando usado, principalmente, na determinação de metais em produtos de petróleo.

A seleção de uma técnica de preparação de amostra envolve a avaliação de muitos parâmetros, incluindo tipo de método analítico, número de amostras, exatidão e precisão desejadas, disponibilidade de equipamento e tempo de preparação da amostra. Os métodos de preparação discutidos neste trabalho serão dispostos nas seguintes categorias: calcinação, diluição direta com solvente orgânico, decomposição ou dissolução ácida, emulsificação e extração.

Análise direta usando pouca ou nenhuma preparação da amostra tem sido apontada como mais apropriada com ET AAS. Entre as principais vantagens dessa abordagem são a não necessidade de tratamento de amostra, implicando em menor tempo de análise e a não possibilidade de contaminação durante as etapas do tratamento. Para tal aplicação, tem-se que garantir que as respostas dos analitos nos padrões sejam similares aos do analito na amostra. Mais recentemente, estudos envolvendo a determinação de V e Ni por HR-CS ET AAS em amostras de petróleo mostrou grandes perdas de V e de Ni na forma de porfirinas voláteis durante a etapa de pirólise. Nesses casos, o uso de modificadores químicos permanentes (ideal para a determinação direta de amostras), não minimizou as perdas das espécies voláteis de analito, implicando na obtenção de erro sistemático no resultado das análises usando amostragem direta.<sup>119</sup>

Assim, a vantagem do pré-tratamento da amostra, além de destruir o material orgânico minimizando interferências é o de promover isoformação de espécies (nos casos onde não se quer informação sobre especiação) evitando perdas devido a diferentes características das espécies do analito. Além disso, o pré-tratamento torna a amostra mais compatível com a maioria dos dispositivos de introdução de amostra. A maior parte das metodologias usando as técnicas citadas no tópico anterior, requer o pré-tratamento de amostra, logo os procedimentos mais comuns empregados são a

calcinação<sup>52</sup>, extração<sup>64</sup>, diluição<sup>53</sup>, digestão assistida por micro-ondas<sup>46</sup> e emulsificação<sup>64,76,80,111-112</sup>.

No caso específico das espectrometrias baseadas no ICP, o tratamento deve minimizar a carga orgânica introduzida, pois esta diminui a estabilidade do plasma, reduz a energia disponível para ionização e excitação do analito e aumenta o sinal de emissão de fundo, que por sua vez, são fatores que estão ligados à sensibilidade do método e relacionados com a viabilização do uso de procedimento de calibração que proporcionem adequada exatidão e precisão dos resultados através de uma boa correlação entre os sinais dos padrões e da amostra. A seguir discutiremos brevemente os principais métodos destacando suas vantagens e desvantagens do ponto de vista do procedimento analítico.

### 2.2.1 Calcinação

A calcinação é geralmente realizada por dois métodos, calcinação seca ou decomposição úmida.

A calcinação seca ou decomposição seca é normalmente utilizada para materiais refratários ou amostras muito difíceis de decompor, como materiais geológicos, silicatos, óxidos e materiais pastosos e viscosos como, óleo cru e alguns derivados e óleos e gorduras comestíveis. Tipicamente menos de 0,1 gramas da amostra é misturado com um excesso de reagente de fusão com posterior aquecimento em mufla, resultando na formação de um sal fundido. Ao material fundido é então adicionada uma solução diluída de ácido nítrico para solubilização do metal<sup>120</sup>.

Desde que a quantidade de metais em gorduras e óleos vegetais é usualmente pequena, a calcinação seca tornou-se o método de escolha para determinação de metais em óleos comestíveis a partir da década de 70, já que este permite que pequenas quantidades de metais presentes sejam concentrados e a eliminação de interferências de matriz durante a determinação<sup>74,121-123</sup>. O método recomendado pela “American Oil Chemists Society” (AOCS), também envolve a queima antes da análise<sup>105</sup>. Contudo, o método é muito demorado, levando cerca de 1 dia para completar a etapa da preparação da amostra e a precisão é menor devido a perdas durante o aquecimento. Saleh e

colaboradores<sup>48</sup> desenvolveram um sistema semi-fechado para minimizar este problema.

A decomposição úmida também chamada de digestão ácida envolve o uso de agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio) e ácidos minerais para atuar na dissolução de uma amostra. Ácido clorídrico (HCl) deve ser evitado em ET AAS e em ICP-MS devido à interferências proporcionadas por cloreto. Ácido sulfúrico é usado como um agente desidratante e tem um alto ponto de ebulição, em torno de 300 °C, o que aumenta a taxa de decomposição de algumas amostras específicas. Enquanto o ácido perclórico é um forte agente oxidante, e é extremamente perigoso. Ácido fluorídrico (HF) é útil para dissolver silicatos. Água régia (HCl + HNO<sub>3</sub>) 3:1 é largamente utilizada, mas também deve ser evitada para análises por ET AAS e por ICP-MS<sup>120</sup>.

O procedimento tradicional de preparação de amostras de petróleo e derivados é o de pirolisar a amostra em cadinho aquecido em mufla a 250 °C (por 1 h) e a 600 °C (por 4 h), reduzindo o material a cinzas e destruindo grande parte da matéria orgânica. Esse material é então dissolvido com ácidos minerais fortes. Alternativamente, a amostra pode ser tratada com ácido sulfúrico a quente e depois todo esse material é aquecido até a evaporação e queima total. O resíduo é então dissolvido em ácido mineral inorgânico. Esse método se tornou padrão (ASTM – IPC) e algumas variações do mesmo podem ser encontradas<sup>47,49,71,93,124-125</sup>. O mesmo ocorre também com as amostras de óleos e gorduras comestíveis, diferindo apenas na temperatura e tempo de queima envolvidos na pirólise destas amostras. Geralmente, a queima ocorre a 350 °C por 2 h, seguida por 480 °C por 3 h<sup>48</sup>. Garcia e colaboradores<sup>126</sup> reportaram um procedimento de calcinação úmida para óleos comestíveis, usando ácido nítrico, mas, eles ressaltam que apenas quantidades pequenas de óleo podem ser queimadas em um tempo razoável, e que é necessária a utilização da extração ou queilação.

Turunen e colaboradores<sup>127</sup> desenvolveram um procedimento de calcinação úmida da amostra, para determinar as concentrações de elementos-traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e V) em amostras de óleo pesado. O procedimento de digestão úmida (HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) destruiu efetivamente a matriz orgânica das amostras de óleo pesado. Os autores reportaram que o procedimento mostrou-se simples, repetitivo e relativamente rápido (2-3 h) e, exceto para o mercúrio, não foram observadas perdas significativas dos analitos durante a digestão. A recuperação do mercúrio foi cerca de 70 %. Eles citam que é possível realizar determinações dos elementos por ET AAS ou

por técnica de vapor frio (CV AAS) para os analitos na mesma solução da amostra. Os limites de detecção (LD) obtidos foram baixos, de 0,004 a 0,046 mg kg<sup>-1</sup>. Vanádio e Ni foram determinados também por ICP OES, em amostras apenas diluídas com xileno (1:10), os resultados apresentaram boa concordância com aqueles obtidos por ICP OES. A digestão úmida empregando ácido ou mistura de ácidos também foi proposta por alguns autores<sup>52,74,79,128-130</sup> para determinação de traços em amostras de óleos e gorduras comestíveis.<sup>131-133</sup> Amostras de óleo tendem a ser removidas durante a carbonização, logo, é indispensável um controle cuidadoso do programa de temperatura da mufla.

Esses procedimentos, além de apresentarem desvantagens claras, pois são trabalhosos e demorados, acrescentam um alto risco de contaminação das amostras e a possibilidade da perda de analito durante o aquecimento na forma de material volátil (espécies organometálicas).

## 2.2.2

### Diluição direta em solventes orgânicos

A diluição das amostras de óleos e gorduras com solventes orgânicos é outra abordagem muito utilizada. Os solventes usados para diluir óleos crus e derivados de petróleo, encontram-se, xileno, metil isobutil cetona (MIBK), tolueno, metanol, dimetilbenzeno, 1,2-dimetilbenzeno, 4-metil-2-pentanona, querosene e mistura de n-pentano: heptano (6:2). A introdução de solventes orgânicos no ICP pode requerer tochas, nebulizadores e câmaras especiais, e modificações na vazão de gás argônio, devido à natureza volátil e à carga orgânica dos solventes em relação à água<sup>68</sup>. Uma preocupação importante para técnicas que utilizam a introdução contínua e nebulização de soluções (FAAS, ICP OES e ICP-MS) está relacionada com as variações na viscosidade das soluções de amostras e de soluções padrões, provocando diferentes taxas de aspiração. As inconsistências resultantes podem ser detectadas e compensadas pelo uso de padrão interno. A preparação de soluções padrões com os solventes orgânicos exige o uso de padrões organometálicos que são disponíveis no mercado e que são apropriados para diluição em todos os solventes citados acima. Esses padrões são caros e relativamente instáveis por causa da adsorção de espécies metálicas nas

paredes do recipiente e por serem voláteis, o que provoca mudança na concentração do analito nas soluções-estoque e nas de calibração afetando a exatidão dos resultados analíticos. Diferenças na sensibilidade dos sinais também podem ser verificadas a partir de soluções padrões feitas com diferentes compostos organometálicos de um mesmo analito<sup>99,134</sup>. Em casos mais críticos, os padrões organometálicos utilizados para calibração não são necessariamente iguais às espécies do analito que se encontram na amostra. Existe evidência experimental que tanto a eficiência de nebulização, quanto à fração do analito volatilizado e atomizado podem diferir significativamente nesses casos<sup>135</sup>.

O procedimento de diluição de amostras de petróleo seguida da análise tem sido demonstrada por vários autores<sup>24,69,86,100-101,103,113,136-141</sup>. Dentre eles podemos citar, Eisentraut e colaboradores<sup>137</sup>, os quais, verificaram que as magnitudes dos sinais dos analitos também dependem criticamente da presença de partículas de metal no caso específico de amostras de óleo lubrificante usado no qual material proveniente de corrosão química e física coexiste. A volatilidade da espécie também é fator crítico, assim espécies organometálicas teriam emissão máxima em uma zona do plasma diferente da zona de emissão do mesmo analito presente na forma de particulado e mesmo na forma de íons inorgânicos. A adição padrão é a forma mais viável de eliminar efeitos de matriz, para este caso. Esse estudo de Eisentraut mostra a necessidade de se conhecer a peculiaridade de cada tipo de amostra, sendo que estratégias usadas para análise de gasolina e petróleo são necessariamente as requeridas para amostras de óleo lubrificante.

Problemas associados com determinação direta de metais e outros elementos (por exemplo, P, Mo, Zn, Pb, Ni, Sn, Fe, Cr, V, Ca, Cu, Ti, Ba, As, Hg, Se, Sb e Mg) em petróleo com ICP OES, foram discutidos por Hardaway e colaboradores<sup>104,120</sup>, especialmente em relação à seletividade do solvente, sobreposição espectral, e o uso de um padrão interno (Sc) para compensar inconsistências de amostra, como por exemplo, viscosidade. Querosene foi escolhido como o diluente por fornecer melhores LD's. O uso de Sc como um padrão interno corrigiu os problemas de transporte e nebulização, associados com variações na viscosidade e desvio instrumental.

Botto e Zhu<sup>103</sup> investigaram o uso de um separador de membrana como um dispositivo de dessolvatação secundário, usado com um nebulizador ultra-sônico (USN) para promover a redução da carga de vapor no plasma e possibilitar

determinações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com solventes e produtos de petróleo com ponto de ebulição abaixo de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Foram testados dois protótipos de unidades de membranas desolvadoras e a unidade comercial final para materiais incluindo hexanos, metanol, tetrahidrofurano, acetona e diclorometano. A remoção de vapor orgânico foi suficiente para permitir a análise destes materiais a taxas normais de introdução de amostra ( $1\text{-}4\text{ mL min}^{-1}$ ) e nas condições normais de operação. Foram alcançados LD's similares aos limites obtidos com soluções aquosas por USN.

Alguns trabalhos também foram reportados com o procedimento da diluição direta de amostras de óleos e gorduras comestíveis com solventes orgânicos<sup>53,65,121-122,133,142-147</sup>, todos citam que este procedimento reduz a concentração de metal e requer a utilização de óleo base livre de metal ou o uso da técnica de adição do analito para a calibração. Este tipo de tratamento é rápido e simples e reduz a manipulação do óleo, minimizando possível contaminação. A literatura também ressalta os principais problemas na análise de óleo de oliva por ET AAS, relacionados com os altos valores de absorção não-específica e com a diminuição da eficiência da atomização dos analitos devido à complexa matriz do óleo de oliva. As diferentes formas químicas de elementos traço no óleo de oliva e conseqüentemente seus diferentes comportamentos térmicos, dificultam a otimização dos programas de temperatura para o forno de grafite<sup>79</sup>. Polvillo e colaboradores<sup>53</sup> descreveram um método para determinação direta de Al, Cr, Cu, Fe, Ni e Pb em amostras de óleo de girassol e de oliva, pela dissolução em MIBK. Eles afirmaram que embora simples e rápido, o método sofre perda de sensibilidade. Eles utilizaram a técnica de ET AAS, ressaltando a importância da utilização da plataforma de L'vov para minimizar as interferências por efeitos de matriz, quando da determinação do Fe, Al, Cr e Ni. Quando Cu e Pb foram determinados, não foram observados efeitos de matriz e assim, a plataforma não foi utilizada para estes elementos. Para as amostras com altas concentrações de Cu e Pb, os resultados obtidos por calibração externa foram similares aos da técnica de adição do analito. Os limites de detecção e de quantificação, em  $\text{ng g}^{-1}$ , foram, respectivamente, Al (13,6; 41,4), Cr (6,8; 10,8), Cu (1,3; 3,8), Fe (4,4; 13,4), Ni (14,9; 45,4) e Pb (6,6; 20,1). Karadjova e colaboradores<sup>79</sup> estudaram a viabilidade da utilização de vários solventes orgânicos como, dietil éter, MIBK, xileno, heptano e 1,4 dioxano para determinação direta de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb em óleo de oliva por ET AAS. Eles concluíram ser o 1,4 dioxano, o solvente mais apropriado para diluição do óleo

para a introdução ao ET AAS. Os autores indicaram que o solvente 1,4 dioxano melhora a decomposição de triglicéridos durante o passo do pré-tratamento, permitindo assim, a utilização de soluções de padrões aquosos para calibração. O método proposto permitiu a determinação de  $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$  para Fe,  $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$  para Ni,  $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$  para Al, Cu, Cr e Pb, e  $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cd e Mn, com desvios-padrão relativos de cerca de 8-10 % para todos os analitos nesta faixa de concentração. Interferências de matriz observadas na análise do óleo indicaram a necessidade da utilização da adição padrão para a calibração.

### 2.2.3

#### Dissolução ácida da amostra

Para eliminar os problemas relacionados com as diferenças do sinal analítico para diferentes espécies de um mesmo analito e minimizar problemas relacionados com as matrizes complexas, a mineralização das amostras com mistura de ácidos inorgânicos fortes tem sido uma alternativa bastante utilizada. Na dissolução ácida, todas as espécies químicas do analito são convertidas em íons inorgânicos, o que facilita o procedimento de calibração por possibilitar o uso de soluções-padrão aquosas como referência, já que as propriedades físicas e químicas da amostra tratada neste meio são similares aos dos padrões aquosos. Componentes da matriz também são decompostos em espécies mais simples, minimizando a possibilidade de interferências<sup>135</sup>. Essa isoformação também minimiza problemas de exatidão causados por diferenças de comportamento físico-químico de diferentes espécies do analito.

Na tentativa de simplificar o procedimento de decomposição ácida, surgiram as técnicas usando decomposição em forno de micro-ondas. Decomposição ácida assistida por microondas envolve o uso de radiação eletromagnética de 2450 kHz para dissolver amostras. As micro-ondas interagem com as moléculas polares e induzem o alinhamento do dipolo com o campo de micro-ondas. O campo muda constantemente, causando rotação das moléculas e colisões intermoleculares produzindo calor. Conseqüentemente, a velocidade de digestão usando micro-ondas é dependente da eficiência de acoplamento de micro-ondas com ácidos da digestão<sup>120</sup>.

A princípio realizada em recipientes abertos, o processo de decomposição em forno de micro-ondas tornou-se mais eficiente e rápido quando feito sob pressão com as amostras contidas em vasilhames fechados denominados bombas de digestão. Nas bombas de digestão, temperaturas mais altas são alcançadas e os ácidos, acima de seus pontos normais de ebulição, têm maior potencial de oxidação. Nessas condições, produtos reativos intermediários, que não seriam observados sob condições normais de pressão, são formados ajudando a decomposição das amostras. Como é realizado em ambiente fechado, esse procedimento minimiza riscos de contaminação pela atmosfera e pelos reagentes utilizados para decomposição, pois estes são requeridos em menores quantidades. A perda de componentes voláteis muito embora diminuída, não é completamente eliminada<sup>69,136</sup>.

O tempo requerido para a realização de um processo de decomposição é um dos pontos negativos desse procedimento. O processo completo, incluindo digestão, resfriamento, e transferência quantitativa da amostra para o balão volumétrico dura, no mínimo, 90 min. Além disso, o número de amostras que pode ser digerida ao mesmo tempo é pequeno, limitando a frequência de análise. Outro agravante, é a possibilidade de perda de analitos pela formação de precipitados insolúveis no tratamento com alguns tipos de ácido<sup>99,135,148</sup>. Aparatos que propiciam a digestão simultânea de um maior número de amostras, que pode variar de 1 a 24, apresentando volumes internos que variam de 25 a 120 mL, vêm sendo desenvolvidos visando aumentar o número de amostras tratadas em um mesmo intervalo de tempo<sup>149</sup>.

As bombas de decomposição ácida são artefatos caros. Com o tempo existe chance de adsorção do metal nas paredes do recipiente<sup>150</sup>, acarretando riscos de contaminação ou perda de analito no processo. Essas bombas têm vida útil limitada, pois com o tempo o material se deforma e o vaso perde sua capacidade de vedação. Isso ajuda a aumentar os custos deste tipo de tratamento de amostras.

Vários trabalhos são descritos na literatura para determinação de metais em amostras de petróleo, após a digestão por micro-ondas<sup>68,114,116,151</sup>. Um procedimento é descrito para a digestão de óleos crus, produzindo soluções para a determinação da concentração de metais por AAS. Várias amostras de óleo cru e um material de referência padrão foram sujeitos ao aquecimento por micro-ondas em presença de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em várias proporções a diferentes potências e condições de tempo de aquecimento. Os melhores resultados foram alcançados usando mistura de ácidos de 1

+ 3 e aquecimento a baixa potência (120 W) do forno de microondas no modo pulsado. As soluções obtidas foram analisadas para determinação de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e V por ET AAS, usando plataformas de L'vov, e FAAS para Na e Zn. A técnica de adição do analito foi requerida para obtenção de resultados exatos. O tratamento da amostra por micro-ondas produziu soluções prontas para as medições por AAS em aproximadamente 2 h<sup>151</sup>. Um método analítico combinado com aquecimento por microondas usando HNO<sub>3</sub>-HCl e determinação por ICP OES, foi certificado para a análise de traços de metais pesados, especialmente para Ni (0,24-10 µg g<sup>-1</sup>) e V (0,14-7 µg g<sup>-1</sup>) em petróleo e derivados, usando material de referência certificado MRC NIST 1618 (óleo combustível residual) e comparando o método com um método independente. A análise da amostra de referência resultou em uma concentração de 74,3 ± 1,8 µg g<sup>-1</sup> para Ni e 420 ± 5,0 µg g<sup>-1</sup> para V, versus os valores certificados de 75 e 423 µg g<sup>-1</sup> para Ni e V, respectivamente<sup>68</sup>.

Análise de óleos e gorduras comestíveis é particularmente difícil para determinação de metais-traço. Muitos métodos usuais de decomposição úmida por micro-ondas não são recomendados para análise de materiais com altas concentrações de gordura, devido aos riscos associados<sup>54</sup>. Portanto, em óleos e gorduras comestíveis, este procedimento não é muito utilizado, sendo poucos trabalhos reportados na literatura para determinação dos metais através da decomposição ácida por micro-ondas<sup>152-153</sup>. Allen e colaboradores<sup>46</sup> descreveram um procedimento de decomposição ácida por micro-ondas à pressão atmosférica para a determinação de cobre, chumbo e níquel em óleos comestíveis, soja, milho e canola. O procedimento mostrou-se compatível com as técnicas de ICP OES e ET AAS. Eles reportaram que os LD's foram iguais ou menores que 50 ng g<sup>-1</sup> com ICP OES e 30 ng g<sup>-1</sup> com ET AAS. As amostras foram fortificadas com padrão organometálico Conostan S-21, e resultados de recuperação nos níveis de 50, 100 e 200 ng g<sup>-1</sup>, foram reportados para óleo de milho e de girassol. Para óleo de milho, recuperações a 100 ng g<sup>-1</sup> foram 90, 100 e 106 % com ICP OES, para cobre, chumbo e níquel, respectivamente, e 89, 106 e 96 % com ET AAS, respectivamente para os mesmos elementos. Recuperações para amostras de óleo de milho fortificadas com 100 ng g<sup>-1</sup>, foram 93, 95 e 103 % com ICP OES, para cobre, chumbo e níquel, respectivamente, e 90, 117 e 100 % com ET AAS. Reprodutibilidade dia a dia foi demonstrada por recuperações e reprodutibilidades de métodos similares

em análises independentes de duas amostras de óleo de canola que foram fortificadas a  $100 \text{ ng g}^{-1}$  do mesmo padrão organometálico.

Mais recentemente, uma nova abordagem para o uso do micro-ondas vem sendo apontada. Os autores vêm recomendando o uso da digestão parcial (sistema de digestão por micro-ondas focalizado) com ácidos diluídos, suficiente apenas para extração dos analitos das amostras por decomposição parcial de amostra. Tal sistema opera à pressão atmosférica e pode ser usado para massas de amostra até 10 g, sendo adequado para amostras com altas concentrações de materiais orgânicos. Esse procedimento permite o controle de temperatura e tempo ou potência e tempo (com medição simultânea de temperatura). Além do uso de ácidos diluídos, esse tipo de procedimento requer um menor tempo de tratamento. Ainda não foi reportada na literatura essa abordagem para amostras de óleos e gorduras<sup>154</sup>.

#### 2.2.4

#### Extração ácida

Existem poucos trabalhos na literatura, que tratam da extração ácida para análise de amostras de petróleo<sup>105,125,155-156</sup>. López e Lo Mônaco<sup>105</sup> reportaram a determinação de 10 elementos-traço em frações de óleo cru, para analisar as implicações geoquímicas relacionadas com a presença de cada elemento nas frações saturada, aromática e de resinas. Os autores utilizaram o procedimento da extração ácida em mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  (3:1), e determinação por ICP OES. As curvas de calibração foram preparadas em solução aquosa. As faixas de concentrações dos padrões utilizadas foram  $0,1\text{-}2 \mu\text{g mL}^{-1}$  para V, Ni, Fe, Cu e Zn, e  $0,1\text{-}1,1 \mu\text{g mL}^{-1}$  para Co, Mo, Mn, Cr e Sr. Al Gadi e colaboradores<sup>156</sup> determinaram V em amostras de óleo cru da Arábia Saudita pelo método da extração com ácido nítrico, usando MIBK como diluente para o óleo. Foi necessário empregar o método da adição padrão para a análise. Recuperação do vanádio adicionado variou entre 99 e 101 %.

Já em óleos e gorduras comestíveis, existem mais trabalhos com a utilização do procedimento de extração ácida para a determinação de elementos-traço nestas matrizes<sup>54,75,78,121,152</sup>, embora este método também apresente alguns problemas como, contaminação, se não houver a purificação prévia dos reagentes, e baixa recuperação de

metais (88-92 %) <sup>48</sup>. Como precursores, pode-se citar Jacob e Klevay, que em 1975, descreveram um método de extração, empregando ácido e envolvendo complexação com EDTA para determinação de Zn e Cu em óleos e gorduras comestíveis. Estudos de recuperação foram realizados em amostras de óleo de soja e amendoim fortificadas com padrões organometálicos. A gordura animal foi submetida a aquecimento a 110-120 °C, para extrair a gordura da crosta. O procedimento utilizava  $50 \pm 0,02$  g da amostra de óleo ou da gordura fundida, a qual foi refluxada em frascos de 300 mL com 55 mL do ácido extrator por 2 h. A amostra era então esfriada e 50 mL do extrator era pipetada da menor camada aquosa a um Erlenmeyer de 250 mL. A amostra era novamente refluxada por mais 2 h com outra porção fresca de 50 mL do extrator. Os extratos foram combinados e diluídos a 150 mL com água. Um volume de 10 mL de HNO<sub>3</sub> ultra puro bidestilado foram adicionados ao extrato diluído e evaporado a 1-2 mL. Os LD foram estimados como duas vezes o desvio padrão de oito replicatas de medições do branco do óleo base. Estes valores foram 0,012 µg de Cu e 0,009 µg de Zn por grama de óleo. Os autores compararam este método ao da calcinação para concentrações menores que 0,010 µg g<sup>-1</sup> de metais, o qual requer de 3 a 4 dias para completar a análise, enquanto que o da extração sugerido pelos autores, necessita de um pouco mais de 4 h <sup>54</sup>. Em 2000, foi reportado por Leonardis e colaboradores <sup>78</sup> um método de determinação de cobre e ferro em óleos comestíveis por ET AAS após extração com ácido nítrico diluído. Os metais foram extraídos de baixas quantidades de óleo (1-2 g) com uma solução de ácido nítrico a 10 %. As soluções ácidas obtidas foram injetadas diretamente no forno grafite. Os autores reportaram que o método proposto mostrou-se simples e com uma precisão de 15 %, avaliado pelo desvio padrão relativo (RSD) para Cu e 10 % para Fe.

Jacob e colaboradores <sup>121</sup> determinaram quantidades-traço de cobre e zinco em óleo e manteiga comestíveis, extraindo amostras com HCl 18 % e EDTA, sem a utilização do ultra-som, em que 50 g de óleo ou manteiga fundida, foi refluxada com 55 mL de ácido extratante por 2 h. Em seguida a amostra teve que ser resfriada e 50 mL do extratante foi pipetada da camada aquosa. A amostra foi novamente refluxada com uma porção fresca de 50 mL de extratante. O segundo extratante foi pipetado fora da camada aquosa, os extratos combinados foram diluídos a 150 mL com água. O extrato aquoso total foi separado então da fase oleosa, onde 10 mL de HNO<sub>3</sub> supra puro foram adicionados, e levada à ebulição a um volume de 1 a 2 mL. A solução foi então diluída

a um volume apropriado de diluição com água livre de metal para análise por absorção atômica<sup>54</sup>. Uma outra desvantagem do método de extração convencional é que o mesmo sofre de recuperações incompletas devido à quebra insuficiente de compostos organometálicos presentes no óleo.

### 2.2.5

#### Extração ácida assistida por ultra-som

Extração ácida assistida por ultra-som pode ser considerada uma alternativa para pré-tratamento de amostra porque a energia ultra-sônica facilita e acelera alguns processos, como dissolução, fusão e lixiviação, entre outros<sup>157</sup>.

Os efeitos químicos de ultra-som têm sido atribuídos à cavitação, altas temperaturas geradas no local e à ação mecânica entre interfaces sólida e líquida<sup>158</sup>. Desta forma, a eficiência da extração do analito depende das variáveis que influenciam o processo de cavitação (temperatura, viscosidade, presença de partículas sólidas, altura da coluna de água no banho, frequência do oscilador, posição dos vasos no banho usados para extração, entre outros). Contudo, quando as condições experimentais são otimizadas, a extração assistida por ultra-som é uma excelente estratégia para se realizar extração sólido-líquido<sup>157</sup>.

Irradiação ultra-sônica de soluções aquosas induz cavitação acústica no meio líquido, isto é, quando uma onda ultra-sônica passa por um líquido, a pressão de oscilação da onda pode causar um fenômeno de cavitação que envolve a geração, crescimento, oscilações, cisão e implosões de numerosas minúsculas bolhas de gás, chamadas bolhas de cavitação. Como um resultado de implosão cavitacional da bolha, temperaturas e pressões extremas são geradas no centro da bolha colapsada, resultando em termólise do soluto, bem como na formação de radical hidroxila e peróxido de hidrogênio. Quando uma bolha de cavitação colapsa próxima à superfície de uma partícula de amostra, micro jatos de solvente é propagado à superfície, a velocidades superiores a  $100 \text{ m s}^{-1}$ , causando erosão mecânica da superfície, levando à ruptura da partícula, e conseqüentemente, auxiliando a extração.

Como conseqüência do fenômeno de cavitação, quando uma suspensão é sujeita à irradiação ultra-sônica, o analito presente no sólido pode ser extraído para o meio líquido. Diferentes autores fizeram uso de radiação ultra-sônica para análise elementar,

reportando a percentagem de analito encontrado na fração líquida (sobrenadante)<sup>158-162</sup>. Quando o analito é extraído totalmente da fase sólida para o meio líquido, com a utilização da irradiação ultra-sônica, utiliza-se apenas o sobrenadante para sua introdução no equipamento de análise. Assim, as vantagens inerentes a este método, são principalmente: i) dispensa o uso de surfactantes, já que não é necessária a manutenção de uma suspensão homogênea; ii) o uso do sobrenadante evita a formação de resíduos de carbono na tocha; iii) a sub-amostra representativa é a quantidade inteira do material sólido pesado, e conseqüentemente, a precisão é melhorada para amostras não homogêneas; iv) a diluição da amostra é minimizada; v) erros de sedimentação são minimizados; vi) efeitos de matriz são eliminados, quando ocorre separação efetiva do sólido, vii) simplificação do procedimento de calibração.

A extração de metais empregando a energia das ondas ultra-sônicas, embora ainda não suficientemente explorada, é encorajada pelos resultados recentes<sup>163-165</sup>, podendo ser uma alternativa atrativa à extração convencional ou pelo uso de radiação de micro-ondas. A extração assistida por ultra-som tem se mostrado um procedimento efetivo para remover um número de analitos de diferentes tipos de amostras. Isto é possível graças a vários efeitos combinados: temperaturas altas, resultando em um aumento na solubilidade e difusividade; altas pressões, as quais favorecem penetração entre interfaces insolúveis ou entre uma solução e uma matriz sólida; a energia oxidativa de radicais criada durante a sonólise do solvente. Devido às estas características, energia de ultra-som tem sido usada como uma forma eficiente para preparação de amostra. As principais vantagens são: baixo custo, o processamento à pressão atmosférica, pequena probabilidade de ocorrer contaminações e/ou perdas por volatilização além do uso de menor tempo de processamento. Não existem ainda na literatura trabalhos reportados com a utilização deste método para análise de amostras de petróleo visando à determinação de metais-traço.

Já em óleos e gorduras comestíveis, apenas um trabalho foi reportado com algumas especificidades. Saleh e colaboradores<sup>74</sup> desenvolveram um método para a extração de Cu e Fe do óleo de palma a uma solução aquosa, usando uma sonda ultra-sônica de 20 kHz. A fase ácida foi separada da fase orgânica através de um filtro de papel, após agitação. As condições ótimas para a extração foram: potência de 200 W e um tempo de agitação de 4 min com HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. Foi alcançada recuperação de aproximadamente 98 % de 4 µg g<sup>-1</sup> de Cu e Fe de amostras fortificadas com uma

precisão melhor que 2 % de DPR (desvio padrão relativo). O método proposto foi comparado com o método padrão de preparação da amostra por calcinação seca e precisões melhores que 5 % e 37 % de DPR para os métodos, proposto e o padrão, respectivamente, foram atingidas. Alguns cuidados especiais foram tomados para que a análise fosse bem sucedida, tais como, a utilização de becher de PTFE isolado em uma câmara de som com leve umidade. Um prato quente usado para a queima do óleo de palma em uma mufla, previamente à extração. Os autores também citam que a aplicação do método proposto é limitada à forma líquida do óleo, chamada oleina de palma, o método não é aplicável à porção sólida, estearina de palma, devido à baixa reprodutividade dos resultados. Todas as amostras foram analisadas usando a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Estes cuidados adicionais reportados por Saleh e colaboradores, envolvem maior manipulação da amostra e tempo de análise, os quais devem ser considerados quando da utilização deste método.

## 2.2.6

### Emulsificação da amostra

Emulsões são sistemas heterogêneos contendo uma fase líquida, dispersa na forma de micro gotas, em uma segunda fase líquida. Os componentes das emulsões têm pouca ou nenhuma solubilidade mútua, resultando em sistemas de estabilidade limitada que são mantidos por meios mecânicos (agitação dos componentes) ou por um terceiro componente (surfactante) que pode ser um detergente (agente tensoativo) ou solvente comum aos dois componentes imiscíveis. Alguns autores fazem uma distinção entre emulsões e microemulsões, baseada nas características físico-químicas e no tamanho das gotículas. Assim, microemulsões são sistemas formados pela dispersão de gotas microscópicas e por isso são opticamente transparentes e termodinamicamente estáveis<sup>3,135</sup>. Pellizetti e Pramauro<sup>166</sup> definem as microemulsões e emulsões como agregados usualmente contendo água, um hidrocarboneto como solvente, e um surfactante e/ou co-solvente (tipicamente um álcool com um grupo alquil de C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>).

As emulsões do tipo O/W (óleo em água) têm micro gotas de óleo, estabilizadas por uma camada de moléculas anfifílicas (interfase) do detergente ou do co-solvente, dispersas no meio contínuo, no caso, a água. O diâmetro das partículas na fase dispersa,

em uma emulsão, está entre 0,01 e 0,10  $\mu\text{m}$  e a tensão interfacial produzida pelas moléculas do surfactante é inferior a 10  $\text{mN/m}^2$ .

A preparação de amostras de óleo na forma de emulsão é um procedimento atrativo por ser extremamente simples e rápido. Assim, como na diluição direta em solvente orgânico, a emulsificação exige um mínimo de manipulação da amostra, com praticamente o mesmo fator de diluição e com a vantagem da diminuição em até 90 % da carga orgânica da amostra. Em ICP OES, em particular, essas características atenuam os problemas relacionados com a introdução não-espectrais, com a instabilidade do plasma, e o mais importante, minimiza-se interferências da matriz no sinal dos analitos<sup>99,107,167</sup>.

Nas emulsões, as gotículas de óleo contendo os analitos de interesse estão homogeneamente dispersas na fase aquosa se comportando muito similarmente às soluções aquosas. Este fato, associado à acidificação do meio emulsificado, viabiliza os procedimentos de calibração que utilizam curvas de calibração feitas com padrões analíticos inorgânicos. A acidificação converte espécies organometálicas do analito ou particulados metálicos em espécies iônicas em solução, uniformizando as espécies de analito presentes na amostra. Tem sido demonstrado, que com o uso de emulsões acidificadas, correlações diretas podem ser feitas entre os sinais dos analitos na amostra e com os sinais dos analitos dos padrões inorgânicos aquosos. Essa conversão também aumenta a estabilidade da amostra em termos de estocagem, diminuindo as chances de adsorção das espécies organometálicas do analito nas paredes do recipiente ou da precipitação do analito<sup>96-98,107,112,150,168-169</sup>. Isso é especialmente interessante em amostras do tipo óleo lubrificante usado, onde coexistem espécies de analito provenientes de corrosão química (organometálicos) e corrosão física (partículas metálicas).

A maior parte de trabalhos já publicados em análise de amostras de petróleo, fazem uso de emulsões O/W, pois estas oferecem condições para dispersão homogênea da amostra de óleo com a minimização de carga orgânica, em geral necessária para o uso das técnicas espectrométricas<sup>82-83,87-89,94,99,115,134,170-171</sup>.

A minimização de carga orgânica usando a microemulsificação é particularmente atrativa no caso da introdução de amostras no ICP. Para citar alguns trabalhos com esse tipo de preparação de amostra com técnicas baseadas no ICP, Lord<sup>107</sup> utilizou microemulsões para determinação de metais-traço em amostras de

petróleo. O autor cita como principais vantagens da utilização deste método em ICP-MS, como, detecção multielementar rápida, facilidade de preparação da amostra, longo tempo de estabilidade da amostra, baixos limites de detecção e não formação de resíduos de carbono na interface do espectrômetro de massa e nem na tocha. A precisão obtida foi na ordem de 3 %. Souza e colaboradores<sup>96</sup> determinaram 5 elementos refratários em óleo lubrificante usado, através de emulsões em Triton X-100 por ICP OES, foi possível a utilização de padrões inorgânicos dos analitos para as curvas de calibração. Foram obtidos limites de detecção na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$  para todos os analitos. A exatidão foi checada através da análise das amostras de referência da NIST, 1084a, 1085a e 1085b. Recuperações variaram entre 93 e 105 %. Estudos comparativos entre a emulsificação, a decomposição ácida por micro ondas e a diluição direta com solvente orgânico, mostrou que a metodologia da emulsificação proposta pelos autores, apresentou claras vantagens em termos de simplicidade de preparação da amostra, tempo de análise e utilização de padrões inorgânicos para as curvas de calibração.

Em óleos e gorduras comestíveis, alguns trabalhos utilizando emulsões também têm sido reportados<sup>47,64,80,111,118,154</sup>, dentre eles, podemos citar o de Huang e Jiang<sup>117</sup>, os quais determinaram Zn, Cd e Pb em óleo vegetal por ETV-ICP-MS. Foi preparada uma emulsão contendo 10 % v/v de óleo vegetal, 2 % v/v de Triton X-100, 2 % v/v de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 0,4 % v/v de  $\text{HNO}_3$ . Foram utilizadas as técnicas de adição do analito e da diluição isotópica para a determinação de Zn, Cd e Pb em amostras selecionadas de óleo vegetal. Os resultados analíticos concordaram satisfatoriamente entre os dois métodos. Precisão entre replicatas da amostra foi melhor que 10 %. O LD obtido da curva de adição padrão foi de 2,0; 0,1 e 0,2  $\text{ng mL}^{-1}$  para Zn, Cd e Pb, respectivamente, em soluções emulsificadas, correspondendo a 20, 1 e 2  $\text{ng mL}^{-1}$  para Zn, Cd e Pb, respectivamente, em amostras originais de óleo.

## 2.3

### Objetivos

O objetivo desse trabalho é propor métodos de determinação de elementos-traço em amostras oleosas e viscosas (amostras de petróleo, margarina e óleos comestíveis), empregando as técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Para atingir este objetivo, pretende-se:

1. Avaliar a forma de preparação de amostras de diesel e de óleo combustível, fazendo uma comparação de desempenho entre o procedimento de emulsificação com Triton X-100 e o da emulsificação com n-propanol, aplicando análise fatorial.

2. Avaliar a forma de preparação de amostras de petróleo: amostras de óleo combustível residual, óleo cru e asfaltenos serão preparadas na forma de emulsão e microemulsão usando n-propanol como agente emulsificante e de extração ácida com ácido nítrico assistida por ultra-som.

3. Avaliar a forma de preparação de amostras de óleo e gordura comestíveis: amostras de óleo de soja e de oliva e margarina serão preparadas na forma de microemulsão usando n-propanol como agente emulsificante e de extração ácida com ácido nítrico assistida por ultra-som.

4. Avaliar as técnicas de calibração para a análise das amostras, como, calibração externa com soluções de calibração em meio aquoso, calibração externa com padronização interna com soluções de calibração em meio aquoso.

5. Validar os métodos com a obtenção de parâmetros de desempenho inclusive por meio de testes de recuperação e comparação dos resultados obtidos por métodos já estabelecidos como, dissolução da amostra por micro-ondas e diluição direta da amostra com solvente orgânico.

- Mais detalhadamente serão propostos e discutidos os seguintes métodos:

I - Determinação de Cr, Mo, V e Ti em diesel e óleo combustível por ICP OES após formação de microemulsão em n-propanol;

II - Determinação de Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn em óleo cru por ICP OES após formação de microemulsão em n-propanol;

III - Determinação de Fe, Ni e V em asfaltenos por ICP OES após extração ácida assistida por ultra-som;

IV - Determinação de Cd, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn em óleo cru por ICP OES após extração ácida assistida por ultra-som;

V - Determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Mn em óleo de soja, óleo de oliva, manteiga e margarina por ICP OES após a formação de microemulsões e emulsões com n-propanol;

VI - Determinação de Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn em óleo de soja, óleo de oliva e margarina por ICP OES após extração ácida assistida por ultra-som;

VII - Determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em óleo de soja, óleo de oliva e margarina por ICP-MS após extração assistida por ultra-som;

VIII - Determinação de Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn em óleo de soja e óleo de oliva por ICP-MS após emulsificação com n-propanol.