

6

Determinação de metais-traço em amostras de óleo cru por dois diferentes métodos de preparação: emulsificação sem detergente e extração ácida assistida por ultra-som.

Neste capítulo, dois métodos propostos para determinação de metais-traço em amostras de óleo cru por ICP OES serão mostrados e discutidos. O primeiro método foi baseado na emulsificação do óleo em n-propanol e introdução no ICP, enquanto o segundo método foi baseado na extração de metais-traço em ácido utilizando ultra-som. Os métodos propostos foram comparados com métodos já estabelecidos em ICP OES para óleo cru (introdução de óleo via emulsão em Triton X-100, diluição direta em solvente orgânico e decomposição ácida assistida por micro-ondas). Essas duas abordagens para preparação foram testadas também por ICP-MS, porém, utilizando o sistema de introdução e as condições próximas das otimizadas para ICP OES, não foi possível tal determinação.

6.1

Determinação de Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Ti, V e Zn em óleo cru usando ICP OES e introdução da amostra como microemulsão sem detergente

Um procedimento para preparar amostras de óleo cru como microemulsão sem detergente foi otimizado e aplicado para determinação de Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Ti, V e Zn por ICP OES. Na seqüência do capítulo, a etapa de otimização da microemulsão com o n-propanol será descrita e cujo objetivo foi favorecer a formação de um sistema estável e homogêneo contendo óleo cru e água. Em seguida, a avaliação da estabilidade dos analitos nesse meio em função do tempo também é mostrada. Na seqüência, o desempenho analítico do método, usando Sc como padrão interno para correção de flutuações de sinal e efeitos de matriz, é avaliado por meio de testes de recuperação com MRC e por comparação da análise de amostras usando outras estratégias mais

tradicionais para análise de óleo cru em ICP OES. Assim como nas amostras de diesel, o uso do oxigênio na vazão do gás nebulizador foi implementado.

6.1.1 Otimização das microemulsões sem detergente

A emulsificação de amostra por meio de surfactantes (emulsões com detergente) tem sido amplamente aplicada no caso de óleos crus de petróleo^{83,87,94,97,99,107,167,171}. Nas emulsões com detergente, a quantidade de óleo cru usada para obter um sistema com longa estabilidade é, em geral, cerca de 1 % em massa^{97,99}, implicando em um fator de diluição da amostra similar àquele alcançado quando da utilização do procedimento da decomposição ácida da amostra (100 vezes). A literatura e a nossa experiência com esse tipo de emulsão de óleo cru mostram que, após separação de fases, estas podem ser facilmente reconstituídas por agitação, contudo, o tempo de estabilidade das emulsões reconstituídas diminui muito. Alternativamente, testou-se a dispersão de óleo cru em água usando um álcool como co-solvente. Nesta seção, será mostrado um estudo sistemático que foi desenvolvido com o objetivo de obter uma composição para a microemulsão sem detergente que favoreceu a longa estabilidade de um sistema homogêneo, contendo a maior quantidade possível de amostra, visando alcançar um baixo fator de diluição.

Os testes de formação de microemulsão foram feitos em função da variação da quantidade de óleo cru na microemulsão sem detergente. Nesse sentido, a carga testada de óleo foi variada de 0,5 a 10 % em massa, enquanto as proporções de água e n-propanol foram cuidadosamente ajustadas. Como resultado, foi alcançada boa estabilidade de dispersões usando até 6 % de óleo cru (Figura 7). Tal quantidade de óleo pode ser estabilizada com até 70 % de n-propanol, 20 % de água e 4 % de solução de ácido nítrico concentrado. Foi feita uma diluição prévia do óleo cru em xileno para reduzir a viscosidade do óleo e facilitar a sua interação com n-propanol. A acidificação das microemulsões foi utilizada no sentido de permitir a correlação de sinal entre os analitos na amostra e os analitos nos padrões usados na calibração (padrões inorgânicos), como mostrado anteriormente nos experimentos envolvendo diesel. Os experimentos mostraram que, sendo por isso importante destacar, para que haja sucesso na formação desse tipo de microemulsão, a adição dos componentes deve ser feita de

forma alternada e cuidadosa com pequenas porções de água seguidas por pequenas porções de n-propanol a fim de obter uma solução homogênea (ver detalhes no capítulo 3). Para o óleo cru, um sistema escuro, porém transparente, foi obtido, sendo que a estabilidade da microemulsão foi de pelo menos uma semana.

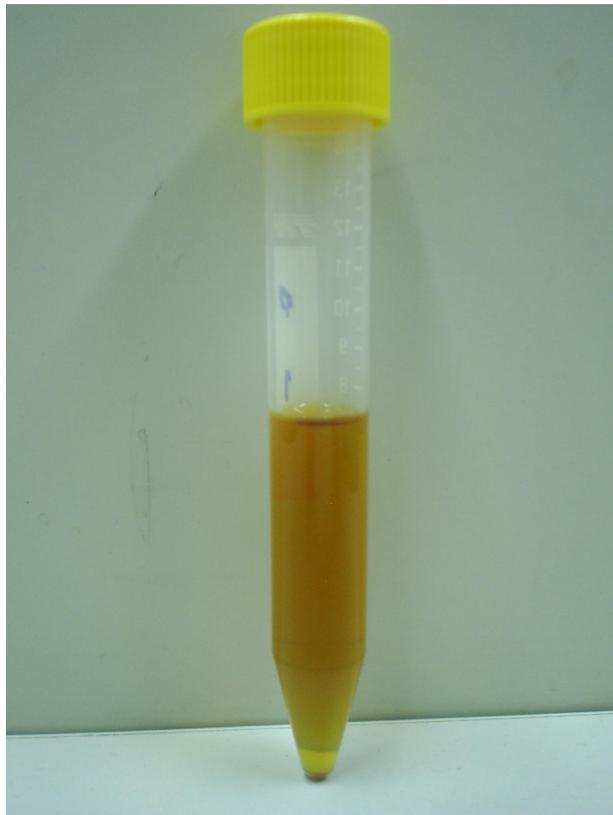


Figura 7. Microemulsão de óleo cru em n-propanol

6.1.2 Estabilidade dos analitos na microemulsão

Trabalhos anteriores^{96,159} têm mostrado a importância da investigação da estabilidade dos analitos em amostras orgânicas ao nível de traço. Tem sido demonstrado que o sinal do metal-traço diminui sistematicamente em função do tempo, quando produtos de petróleo são preparados em soluções orgânicas. Este tipo de comportamento é indesejável, implicando em resultados analíticos errôneos. Foi realizado então, um estudo para avaliar a estabilidade dos analitos em amostras de óleo cru preparadas na forma de microemulsão sem detergente. Para propósito de comparação, sinais do analito do óleo cru dissolvidos diretamente em um solvente orgânico (tolueno) também foram monitorados. Em ambos os casos (soluções orgânicas de óleo cru e microemulsões sem detergente de óleo cru), uma fortificação igual a $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de padrão organometálico de analito foi feita. As soluções orgânicas da amostra e as microemulsões sem detergente foram estocadas em tubos de polietileno. Os sinais dos analitos foram monitorados periodicamente durante sete dias conforme indicado na Figura 8.

Pôde-se observar que o sinal de emissão dos analitos preparados em tolueno diminuiu em função do tempo, sendo que esta diminuição foi mais pronunciada para Cd, Fe, Mn e V. Foi observado um decréscimo moderado de sinal para Ni e Zn. Já para os elementos refratários Mo e Ti, o sinal permaneceu relativamente estável. Para as microemulsões em n-propanol acidificadas, os sinais dos analitos permaneceram constantes por todo o período em estudo, indicando a vantagem deste procedimento de preparação de amostra para aplicações de rotina. Estudos envolvendo medições de chumbo por espectrometria de absorção atômica em amostras de gasolina indicaram esse mesmo problema¹⁸⁹. No entanto, o uso da microemulsão de gasolina proporcionou a estabilização do sinal do chumbo em função do tempo. Essa estabilização se deve provavelmente ao uso da acidificação do meio, que converte espécies organometálicas do analito instáveis em solução em espécies inorgânicas estáveis em meio aquoso parcialmente acidificado. Espécies organometálicas dos analitos podem precipitar ou ser adsorvidas nas paredes do frasco onde a amostra se encontra, diminuindo a concentração do analito disponível para medição no momento da amostragem da solução¹⁵⁹.

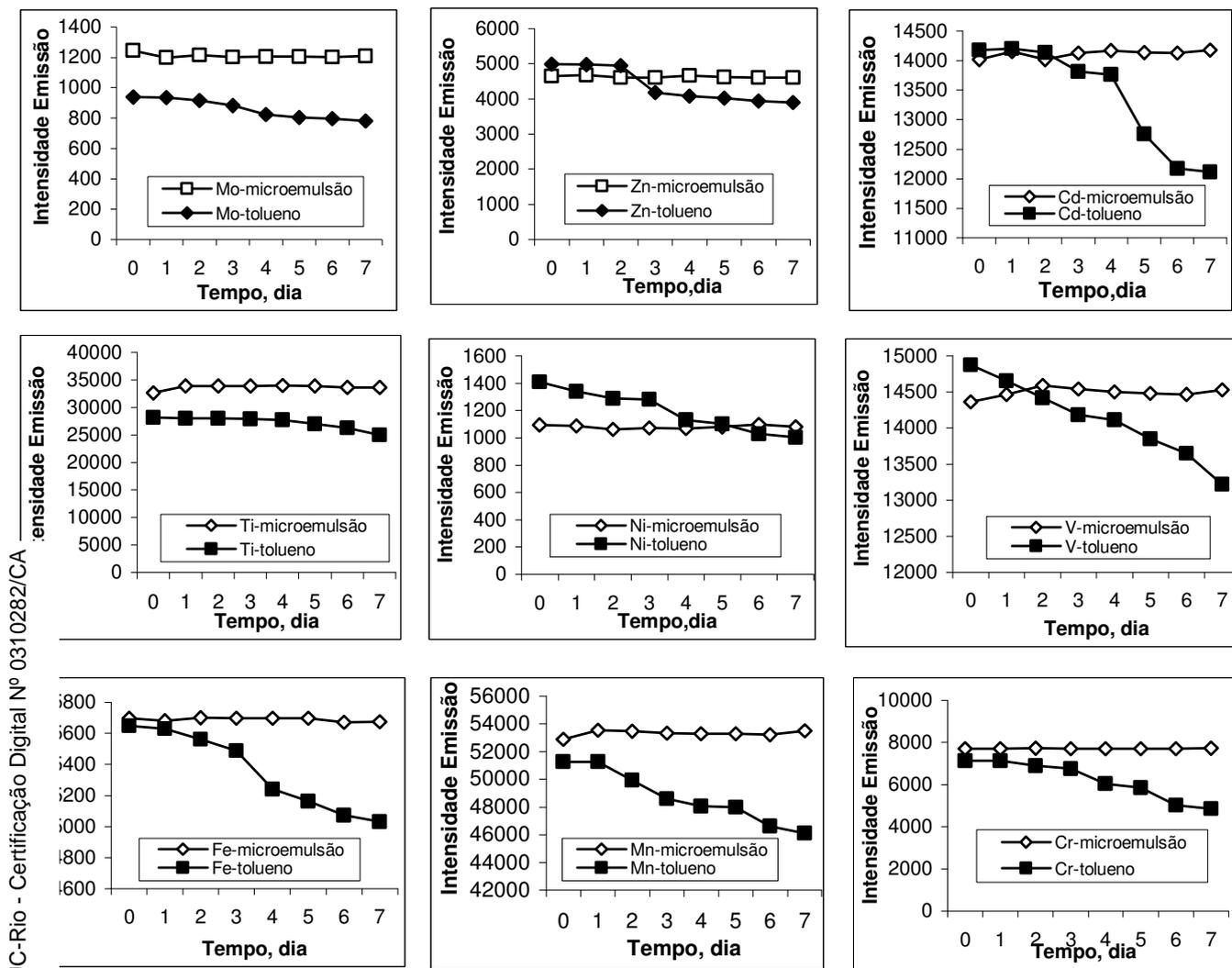


Figura 8. Variação da intensidade de emissão do analito (Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr) em função do tempo, em óleo cru dissolvido em tolueno e preparado como microemulsão em n-propanol, fortificados com padrão organometálico ($5 \mu\text{g g}^{-1}$).

6.1.3 Desempenho analítico

O desempenho analítico desse método baseado na microemulsão sem detergente de óleo cru foi avaliado. Os valores de LD e de LQ foram calculados usando $3\sigma/m$ e $10\sigma/m$, respectivamente. Em todos os casos, os valores de LD e LQ dos analitos nas microemulsões foram da ordem de ng g^{-1} , conforme mostrado na Tabela 12.

Tabela 12. Limites de detecção e quantificação para os analitos usando o método de microemulsão em n-propanol por ICP OES na microemulsão

Elemento	LD (ng g^{-1})	LQ (ng g^{-1})
Cd	7,1	23,6
Co	13,0	43,0
Cr	12,7	42,2
Fe	4,0	13,2
Mn	1,5	5,0
Mo	22,3	73,6
Ni	10	33
Ti	62,9	208
V	50,0	165
Zn	2,1	6,9

Levando em consideração o fator de diluição de amostra utilizado (cerca de 16 vezes) o LD e LQ no óleo está ainda na faixa de ng g^{-1} para a maioria dos analitos, mostrando melhor desempenho quando comparado com métodos por ICP OES baseados em emulsões com detergente e de diluição direta em solvente orgânico, os quais reportam fator de diluição da amostra de até 100 vezes¹⁰³. A precisão analítica (repetitividade) do método variou entre 0,9 e 2,4 %, dependendo do elemento. Este resultado foi baseado em medições de triplicatas de microemulsões de óleo cru fortificadas com o analito.

A exatidão do método baseado na amostragem de óleo cru na forma de microemulsão foi avaliada pela análise de um MRC (NIST 1634c) e pela análise de duas amostras de óleo cru fortificadas com padrão organometálico (S-21) dos respectivos analitos. Os resultados obtidos para as amostras de óleo cru foram comparados aos resultados alcançados usando o procedimento da decomposição ácida por microondas. Para a quantificação de todos os analitos no óleo, curvas de calibração foram preparadas por fortificação de quantidades crescentes até $20 \mu\text{g g}^{-1}$ de padrão inorgânico dos analitos em soluções de n-propanol/água/ácido nítrico concentrado (76/20/4, m/m/m). Assim como nos experimentos com diesel mostrados no capítulo 5, o Sc ($1 \mu\text{g g}^{-1}$) foi usado como padrão interno. Soluções de n-propanol/água/ácido nítrico 16 mol L^{-1} não fortificadas foram utilizadas como branco. Para MRC NIST 1634c, resultados de recuperação para Co, Ni e V estão dispostos na Tabela 13 indicando uma boa concordância com os valores certificados.

Tabela 13. Recuperações (n=3) dos analitos para MRC NIST 1634c

Elemento	Valor Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor Experimental ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)
Co	$0,151 \pm 0,005$	$0,155 \pm 0,007$	102,6
Ni	$17,54 \pm 0,21$	$18,2 \pm 1,0$	103,8
V	$28,19 \pm 0,40$	$27,6 \pm 0,8$	97,9

Na Tabela 14, são mostradas as recuperações para Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn usando introdução da amostra pelo método da microemulsão bem como, as recuperações alcançadas para os analitos após decomposição ácida da amostra por micro-ondas. Nesse caso, duas amostras de óleo cru (denominadas de óleo H e de óleo I foram fortificadas com padrão organometálico dos analitos). As concentrações dos analitos obtidas nas amostras originais de óleo cru H e I (sem fortificar) são indicadas na parte inferior da Tabela 14. Os resultados obtidos usando ambos os procedimentos foram estatisticamente similares, indicando o sucesso do procedimento proposto.

Tabela 14. Recuperações dos analitos (n=3, t=95%) para óleos crus fortificados com Conostan S-21 ($5 \mu\text{g g}^{-1}$)

Elemento	Recuperação (%) óleo cru H ^a		Recuperação (%) óleo cru I ^b	
	Microemulsão em n-propanol	Decomposição ácida	Microemulsão em n-propanol	Decomposição ácida
Cd	107,6 ± 2	96,4 ± 5	101,9 ± 3	92,1 ± 1
Co	94,2 ± 3	98,0 ± 7	107,1 ± 2	93,0 ± 2
Cr	91,3 ± 2	92,9 ± 2	99,7 ± 1	98,2 ± 3
Fe	92,1 ± 6	98,9 ± 5	100,1 ± 1	97,6 ± 2
Mn	102,4 ± 1	106,9 ± 1	98,6 ± 4	98,1 ± 1
Mo	94,2 ± 1	98,0 ± 2	107,1 ± 2	101,0 ± 1
Ni	102,9 ± 1	100,9 ± 2	97,6 ± 3	98,2 ± 1
Ti	98,5 ± 2	94,8 ± 1	92,8 ± 1	99,2 ± 5
V	99,9 ± 2	98,6 ± 1	94,4 ± 4	99,0 ± 2
Zn	99,4 ± 6	99,6 ± 2	101,9 ± 1	96,7 ± 4

^a Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos analitos obtidas no óleo cru original H: Fe ($21,7 \pm 0,4$); Mn ($0,13 \pm 0,01$), Mo ($1,4 \pm 0,3$), Ni ($2,8 \pm 0,1$), Ti ($2,5 \pm 0,2$), V (16 ± 1); Zn ($4,6 \pm 0,7$), Cd, Co e Cr (<LQ).

^b Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos analitos obtidas no óleo cru original I: Cd ($1,7 \pm 0,18$); Fe ($12,9 \pm 0,7$); Mn ($2,7 \pm 0,09$); Mo ($1,8 \pm 0,15$); Ni ($17 \pm 0,9$); Ti ($7,4 \pm 0,2$); V ($30 \pm 1,0$); Zn ($3,0 \pm 0,1$); Co e Cr (<LQ).

6.1.4

Considerações sobre a utilização de microemulsão sem detergente para óleo cru

A introdução da amostra por microemulsão sem detergente mostrou-se efetiva para análise de óleos crus por ICP OES, pelo menos para os metais-traço selecionados nesse trabalho. As maiores vantagens do procedimento de microemulsão são (i) a possibilidade de alcançar alta sensibilidade (baixo fator de diluição) para análise de petróleo por ICP OES sem requerer sua decomposição ácida, 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. (ii) permitir o uso de padrões inorgânicos para a calibração assim como é feito pelo método de decomposição ácida assistida por micro-ondas, (iii) é eliminada qualquer perda potencial devido à volatilização ou precipitação durante o procedimento de preparação, sendo a probabilidade de contaminação também reduzida por causa das menores manipulações da amostra e adição de reagente, (iv) o menor tempo de preparação e a simplicidade do procedimento (quando as condições para a formação da microemulsão já estão estabelecidas).

6.1.5

Estudos envolvendo ICP- MS

A compatibilidade do método de microemulsificação de óleo cru em meio estabilizado com propanol com a técnica ICP-MS foi avaliada. Para tal, um sistema convencional de introdução de amostras, contendo uma câmara ciclônica e um nebulizador Meinhard K3 foi usado. Para minimizar os potenciais danos provocados pela introdução de amostra de alta carga orgânica no sistema, oxigênio foi utilizado juntamente com o argônio na vazão de gás auxiliar. Mesmo nessas condições, não foi possível a manutenção do plasma por mais de 10 min. Esses experimentos indicaram que a carga orgânica presente na microemulsão impôs dificuldade, a princípio intransponível, que inviabilizou o seu uso com a técnica de ICP-MS. Muito

possivelmente, uma posterior otimização da composição da microemulsão, com a redução da carga de amostra poderá vir a viabilizar a compatibilidade desse procedimento de preparação da amostra com a técnica em questão. A maior sensibilidade que potencialmente pode ser obtida com o uso de ICP-MS pode facilmente compensar a redução de amostra no meio a ser nebulizado no plasma. Evans e colaboradores¹⁷³⁻¹⁷⁴ reportaram que a introdução de um solvente orgânico ou gás molecular pode reduzir a temperatura de ionização no plasma enquanto aumenta a temperatura. Isto pode resultar na supressão da ionização de algumas espécies poliatômicas, aumentando também sua velocidade de decomposição. Entretanto, como a maior parte dos íons poliatômicos são formados na região de expansão e na superfície dos cones, uma outra explicação poderia ser atribuída à formação competitiva que ocorre de ArC^+ , ArN^+ e ArO^+ ou, alternativamente, CCl^+ , NCl^+ e OCl^+ . Eles reportaram que o efeito da introdução de propan-2-ol aumenta o sinal de ArC^+ e diminui a razão de In^+ : ArC^+ . Sendo consistente com a formação competitiva de ArC^+ sobre ArCl^+ e ArAr^+ quando da introdução de propan-2-ol. O efeito desta introdução dependeu da vazão do gás nebulizador. Os autores citam ainda a necessidade da introdução simultânea de O_2 a fim de evitar deposição de carbono nos cones, o que complicaria a interpretação dos resultados. Mesmo assim, a formação competitiva de ArO^+ sobre ArCl^+ e ArAr^+ pode ser indicada novamente quando O_2 for introduzido. Alternativamente, procedimentos como vaporização eletrotérmica podem facilmente permitir a utilização da microemulsão com ICP-MS. Nesse caso, a microemulsão seria amostrada no vaporizador eletrotérmico de grafite, sendo minimizada a carga de orgânicos na etapa de pirólise do processo.

6.2

Determinação de elementos-traço em óleo cru por ICP OES usando extração ácida assistida por ultra-som

Nesta seção, um método de extração ácida assistida por ultra-som dos metais-traço em óleo cru foi proposto visando a determinação de Cd, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn por ICP OES. É importante salientar que procedimentos de extração assistida

por ultra-som de amostras de óleo, em especial derivados de petróleo, são praticamente ausentes da literatura. Para que isso fosse possível, a análise de componentes principais (PCA) e análise de fator (FA) foram utilizadas como ferramentas para avaliar o efeito e a importância das variáveis experimentais neste procedimento de extração. Em seguida o desempenho do método foi avaliado usando o MRC NIST 1634c e duas amostras de óleo cru fortificadas com padrão organometálico e pela comparação com o desempenho de técnicas estabelecidas.

6.2.1

Variáveis experimentais críticas para extração ácida do óleo assistida por ultra-som

Entre os aparatos comerciais geradores de radiação ultra-sônica, a sonda ultra-sônica é a que permite a obtenção de maior intensidade (em torno de 100 W cm^{-2}), cerca de 100 vezes mais que o banho ultra-sônico, sendo por isso mais eficiente nos procedimentos de extração reportados na literatura, viabilizando tempos reduzidos de exposição ultra-sônica no tratamento de amostra.¹⁵⁹ No entanto, o banho ultra-sônico é a fonte de irradiação mais barata e largamente disponível de ultra-som. Ao contrário da sonda, o banho é mais apropriado para se trabalhar em meio fortemente ácido, pois a solução líquida a ser sonicada nunca entra em contato direto com o dispositivo ultra-sônico, como ocorre no caso da sonda. Isto é especialmente crítico quando os analitos de interesse estão presentes no material da sonda (por exemplo, Cr, Ni e Ti). No caso da extração do óleo, uma outra dificuldade é imposta para o uso de sondas, já que a introdução do aparato no meio oleoso aumenta o risco de contaminações cruzadas entre amostras, se a limpeza dos resíduos de óleo não for extremamente cuidadosa. Por esses motivos e pela disponibilidade no laboratório, o banho ultra-sônico foi o escolhido para este trabalho.

A eficiência da extração dos analitos por ultra-som em soluções ácidas é dependente dos fatores críticos que a influenciam, como a necessidade de pré-aquecimento da amostra, a concentração do ácido e o tempo de exposição à radiação ultra-sônica. Outros autores indicam, em alguns casos, que a posição dos tubos no banho ultra-sônico influencia a eficiência da extração¹⁵⁷. Isso é mais crítico se os

pontos de cavitação dos sistemas são concentrados em alguns pontos específicos do dispositivo.

O meio líquido a ser empregado no processo tem sido a preocupação de alguns estudos. Alguns autores indicam que uma mistura de peróxido / ácido mineral tem favorecido melhores recuperações na extração de metais em diversas amostras sólidas¹⁸². Outros autores descrevem extrações usando apenas um forte ácido mineral oxidante como HNO_3 ^{157,183-185}. Recuperações, em geral, são dependentes do analito e nem sempre quantitativas. A literatura também descreve diferentes tempos ótimos de exposição ultra-sônica (variando de 5 a 180 min) a fim de alcançar extrações completas para diferentes amostras¹⁸³⁻¹⁸⁵.

Na primeira parte deste estudo, foram avaliados três fatores que influenciam a extração ácida assistida por ultra-som: (i) a concentração do ácido no meio, (ii) o tempo de aquecimento prévio ao tratamento com ultra-som e (iii) o tempo de exposição da amostra ao ultra-som. Para este estudo preliminar, foi usado um procedimento univariado. Um estudo adicional foi realizado para avaliar o efeito da posição dos tubos no banho ultra-sônico com relação à eficiência de extração de metais da amostra. Em seguida, baseado nos resultados alcançados, dois níveis dos três primeiros fatores listados acima foram escolhidos para realizar o planejamento fatorial 2^3 , visando detectar os fatores críticos dentro da faixa selecionada e quaisquer interações entre eles.

Três diferentes soluções de ácido nítrico foram usadas:

- (i) ácido nítrico concentrado (65 % de HNO_3 em massa, $d = 1,41 \text{ g ml}^{-1}$) 16 mol L^{-1} ;
- (ii) ácido nítrico concentrado/água, 1/1, m/m (32,5 % de HNO_3 em massa, $d = 1,21 \text{ g ml}^{-1}$) $8,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- (iii) ácido nítrico concentrado/água, 1/5, m/m (11 % de HNO_3 em massa, $d = 1,07 \text{ g ml}^{-1}$) $2,7 \text{ mol L}^{-1}$.

Os tempos de aquecimento prévio da amostra testados foram 15, 20, 30 e 40 min. Apenas uma temperatura (85°C) foi usada. Finalmente, diferentes tempos de exposição das amostras ao ultra-som (0, 10, 15, 20, 25, 30 min) foram avaliados. O MRC NIST 1634c foi usado para tal estudo, onde Ni e V foram recuperados da amostra original. A fim de avaliar os outros elementos, um padrão multielementar organometálico (S-21)

foi incorporado ao óleo, previamente à extração. Valores de referência foram obtidos usando decomposição ácida assistida por micro-ondas.

Recuperações de elementos-traço foram melhoradas quando foi aumentado o tempo de aquecimento das amostras no banho termostático a 85 °C. Para fazer este experimento, o ácido nítrico 16 mol L⁻¹ foi usado e o tempo de sonicação foi fixado em 20 min. Recuperações do analito usando 15 ou 20 min de aquecimento foram entre 40 e 70 % para Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Ti e Zn e maior que 80 % para Fe e V. Para tubos aquecidos por 20 ou 30 min, todas as recuperações foram entre 89 % (Fe) e 99 % (Ni). Tempos maiores de aquecimento não afetaram significativamente estes resultados.

A concentração do ácido nítrico também foi um fator importante a ser estudado. Extrações usando ácido nítrico concentrado/água (1/5, m/m) forneceram recuperações muito baixas. Foram observadas extrações mais eficientes usando ácido nítrico concentrado/água (1/1, m/m). Entretanto, os melhores resultados foram alcançados usando ácido nítrico 16 mol L⁻¹, como pode ser visto na Tabela 15 e nas Figuras 9 e 10, as quais mostram recuperações alcançadas para os nove elementos em função do tempo de sonicação usando as duas diferentes concentrações de ácido nítrico.

Em termos de exposição ao ultra-som, os melhores resultados obtidos foram com o tempo de sonicação de 15 min para Cr, Ti e V e de 20 min para Fe, Mn, Mo. Para Ni. Para Cd e Zn, foram alcançados resultados similares usando ambos os tempos de 15 e 20 min. Foi observado também um decréscimo nas recuperações para tempos mais longos como 25 ou 30 min. Tal decréscimo nas recuperações, quando maiores tempos de sonicação são utilizados já foi reportado na literatura¹⁸², indicando possível recombinação das espécies do analito formando espécies não solúveis, e, reduzindo assim, a concentração do analito na solução¹⁸⁶.

Tabela 15. Planejamento experimental e resultados do planejamento fatorial 2^3 para extração ácida assistida por ultra-som

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	Recuperação (%)								
				Cd	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Ti	V	Zn
1	-	-	-	45,8	58,4	45,1	44,7	48,9	72,1	46,7	47,3	47,3
2	+	-	-	76,1	61,1	87,9	66,8	66,2	68,0	69,2	74,1	80,7
3	-	+	-	52,8	58,7	65,1	53,5	63,3	74,1	62,3	61,0	58,0
4	+	+	-	63,1	66,4	73,2	62,5	67,9	69,8	62,6	68,6	65,9
5	-	-	+	79,3	74,8	71,7	70,5	78,9	74,4	74,8	78,8	77,8
6	+	-	+	93,1	92,6	89,0	86,6	90,3	91,1	95,9	98,7	93,8
7	-	+	+	80,5	87,6	72,9	62,5	88,1	77,9	75,1	71,9	80,6
8	+	+	+	95,8	98,2	95,1	94,2	97,6	98,6	89,6	94,7	98,

X₁ – tempo de aquecimento ; X₂ – tempo de exposição ao ultra-som ; X₃ – concentração de HNO₃

Tabela 16. Efeitos principais e de interação e seus desvios-padrão (%) para metais-traço por extração ácida assistida por ultra-som

	Analito									
	Cd	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Ti	V	Zn	
efeito principal	17,42 ± 0,87	3,0 ± 0,80	22,58 ± 1,10	19,72 ± 0,22	13,5 ± 0,52	7,25 ± 0,88	14,60 ± 0,64	19,28 ± 0,88	16,28 ± 0,31	
efeito principal	(-)0,52 ± 0,87	0,35 ± 0,80	3,18 ± 1,10	1,02 ± 0,22	1,8 ± 0,52	3,70 ± 0,88	0,75 ± 0,64	(-)0,68 ± 0,88	(-)1,68 ± 0,31	
efeito principal	27,72 ± 0,87	35,3 ± 0,80	14,32 ± 1,10	21,58 ± 0,22	17,7 ± 0,52	14,50 ± 0,88	23,65 ± 0,64	23,28 ± 0,88	22,18 ± 0,31	
Interações de dois fatores										
12	(-)4,62 ± 0,87	(-)0,4 ± 0,80	(-)7,42 ± 1,10	0,62 ± 0,22	1,4 ± 0,52	0,95 ± 0,88	(-)7,2 ± 0,64	(-)4,08 ± 0,88	(-)8,42 ± 0,31	
13	(-)2,88 ± 0,87	(-)1,95 ± 0,80	(-)2,88 ± 1,10	4,18 ± 0,22	-17,9 ± 0,52	11,45 ± 0,88	3,2 ± 0,64	2,08 ± 0,88	(-)4,38 ± 0,31	
23	2,48 ± 0,87	(-)0,5 ± 0,80	0,52 ± 1,10	(-)1,22 ± 0,22	1,5 ± 0,52	1,8 ± 0,88	(-)3,75 ± 0,64	(-)4,78 ± 0,88	0,38 ± 0,31	
Interações de três fatores										
123	5,38 ± 0,87	0,5 ± 0,80	9,92 ± 1,10	7,18 ± 0,22	5,5 ± 1,52	1,05 ± 0,88	3,9 ± 0,64	5,52 ± 0,88	4,32 ± 0,31	

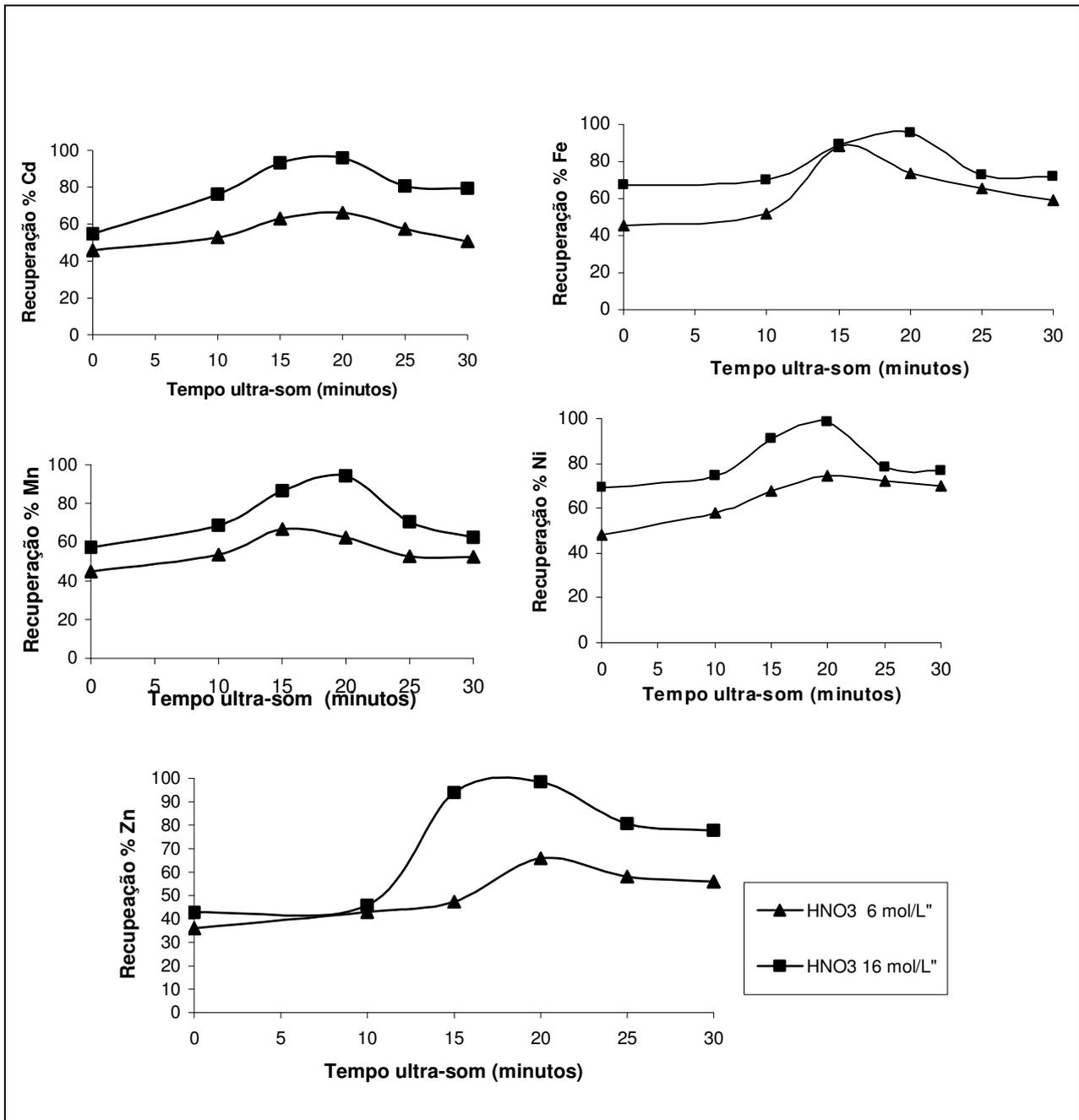


Figura 9. Recuperações de elementos traço de óleo cru em função do tempo de sonicação usando ácido nítrico como meio líquido em duas diferentes concentrações (6 ou 16 mol L⁻¹): metais refratários Cd, Fe, Mn, Ni e Zn. Tempo de pré-aquecimento (30 min) a 85 °C.

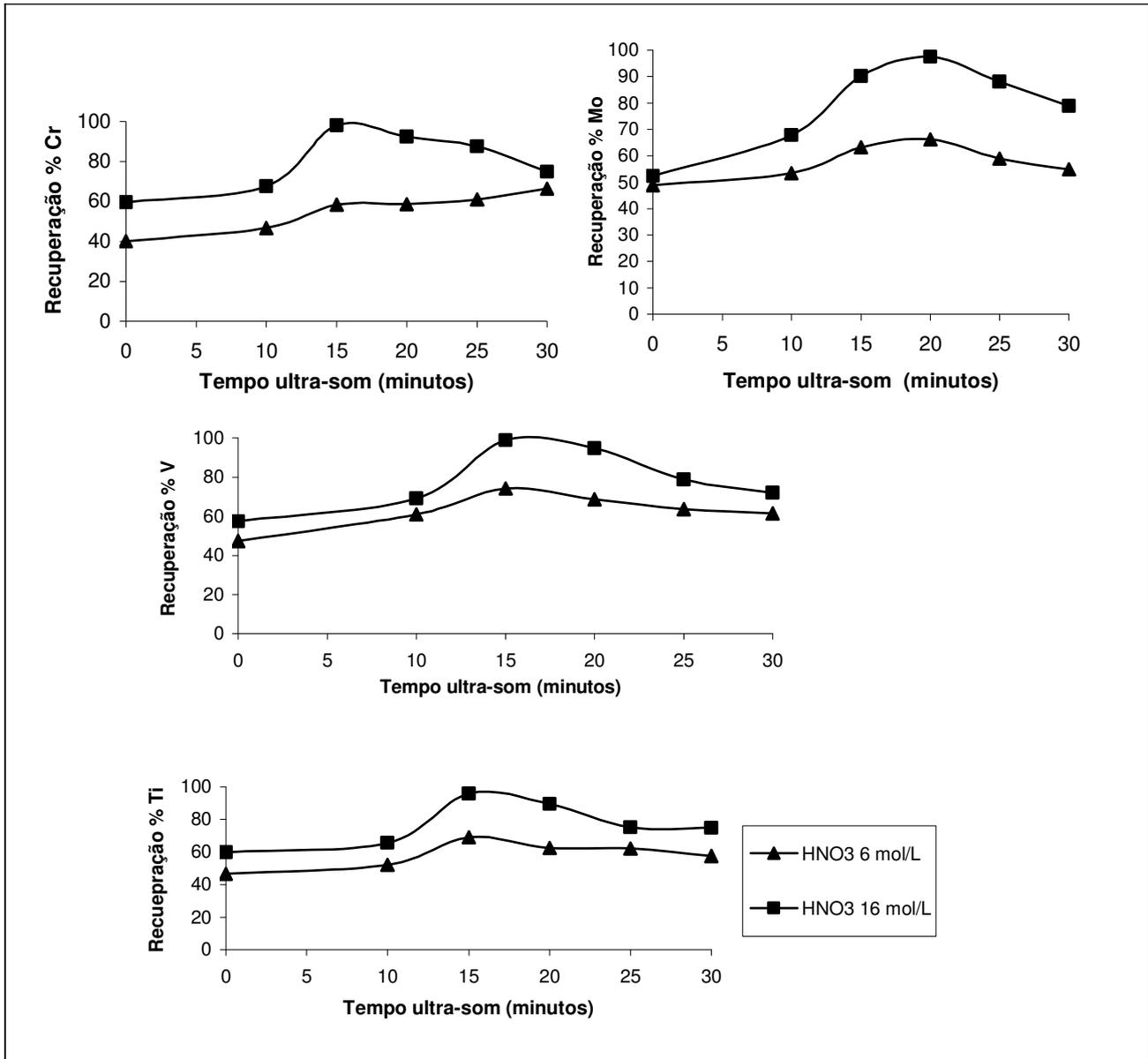


Figura 10. Recuperações de elemento traço de óleo cru em função do tempo de sonicação usando ácido nítrico como meio líquido em duas diferentes concentrações (6 ou 16 mol L⁻¹): metais refratários Cr, Mo, V e Ti. Tempo de pré-aquecimento (30 min) a 85 °C.

6.2.2 Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial 2^3 foi realizado a fim de avaliar a relevância dos três fatores sobre a recuperação completa dos analitos usando o método proposto. Os dados foram ajustados ao modelo relacionando os resultados de recuperação aos três fatores potencialmente significantes. Os fatores e seus níveis, baixo (-) e alto (+), foram escolhidos baseados na resposta univariada: tempo de aquecimento de 20 min (-) e 30 min (+); Tempo de exposição ao ultra-som de 15 min (-) e 20 min (+); HNO_3 / água 1/1, v/v (-) e HNO_3 concentrado (+).

O efeito da mudança de um fator de um nível baixo a um valor de nível alto a uma resposta selecionada foi examinado e o resultado foi mostrado como percentual de recuperação. Duas replicatas autênticas foram usadas para cada experimento, sendo que as recuperações dos experimentos estão mostradas na Tabela 15.

Os efeitos principais e de interação dos três fatores no desempenho da análise da amostra estão mostrados na Tabela 16. Tais efeitos foram calculados conforme reportado por Wang *e e colaboradores*¹⁸⁷. As recuperações dos analitos sofreram grandes alterações nos níveis das variáveis conforme será discutido abaixo em detalhe.

6.2.2.1 Influência do tempo de aquecimento

A partir dos resultados mostrados na Tabela 15, é possível notar que o maior tempo de aquecimento favorece recuperações significativamente maiores, as quais estão próximas de 100 %. As Tabelas 15 e 16 confirmam que o aumento no tempo de aquecimento aumenta a eficiência da extração (o efeito do tempo de aquecimento é positivo para todos os elementos). Nota-se também, que existem efeitos negativos de interação entre o tempo de aquecimento e o tempo de exposição ao ultra-som, no caso de Cd, Fe, Ti, V e Zn. Uma significativa interação com a concentração de HNO_3 para Mo (negativa) e Ni (positiva) foi observada. A interação entre tempo de aquecimento e a concentração de HNO_3 também foi notada para Mn, Ti e Zn.

6.2.2.2 Influência do tempo de exposição ao ultra-som

O tempo de exposição ao ultra-som foi um fator que não produziu efeito significativo para todos os elementos, quando considerados os dois níveis escolhidos. No entanto, ficou claramente mostrado, feito anteriormente, a partir dos resultados do experimento univariado mostrado nas Figuras 9 e 10, que o tempo de exposição ao ultra-som é muito importante no sentido de favorecer boas recuperações para todos os metais. Não houve significativas interações entre tempo de exposição ao ultra-som e os outros dois fatores, exceto àqueles já identificados quando o tempo de aquecimento é envolvido.

6.2.2.3 Influência da concentração do ácido

O efeito principal da concentração do ácido nítrico foi muito importante, influenciando significativamente as recuperações dos analitos. A concentração do ácido foi um fator que produziu efeito significativo e positivo para todos os elementos. Dos resultados, verifica-se que o ácido nítrico concentrado forneceu recuperações significativamente maiores, próximas de 100 % para maioria das respostas. O uso de ácido nítrico (16 Mol L^{-1}) forneceu recuperações maiores que 70 % para todos os elementos (exceto para Mn), mesmo quando os outros fatores não estavam em suas condições otimizadas (Tabelas 15 e 16). Isso confirma que este fator é o mais importante (considerando os níveis escolhidos para todas as variáveis) no sentido de favorecer recuperações quantitativas do analito. Já foram reportadas na literatura as interações entre este fator com os outros dois fatores.^{157,159,188} Foi identificada interação entre os três fatores para todos os elementos, exceto para Cr e Ni.

Finalmente, deve-se notar que, para os níveis em estudo, ambos, o tempo de aquecimento, e especialmente, a concentração de HNO_3 , são importantes efeitos principais, e são mais relevantes que quaisquer outros efeitos de interação. Em

comparação, o efeito do tempo de exposição ao ultra-som é muito menos importante do que os outros dois fatores, quando considerada a faixa experimental escolhida. Entretanto, o experimento univariado indicou ser a exposição ao ultra-som, indispensável ao alcance de extrações quantitativas. Uma condição de compromisso foi escolhida para possibilitar a extração e a determinação multielementar de amostras de óleo por ICP OES (HNO_3 16 mol L⁻¹, tempo de aquecimento de 30 min e tempo de sonicação de 15 min).

6.2.3

Avaliação da influência da posição dos tubos no banho ultra-sônico na extração ácida

Alguns trabalhos relatam que a posição do tubo dentro do banho ultra-sônico é um fator importante a ser considerado¹⁵⁷⁻¹⁵⁸. A fim de avaliar este fator e verificar se resultados estatisticamente diferentes seriam atingidos com a extração de tubos alocados em diferentes posições do banho ultra-sônico, oito tubos de extração contendo $0,1 \pm 0,001$ g do MRC NIST 1634c foram dispostos em posições específicas da cesta de metal dentro do banho ultra-sônico (ver Figura 5 do Capítulo 4) a fim de se proceder a extração assistida por ultra-som. As condições otimizadas no experimento univariado foram utilizadas (30 min de tempo de pré aquecimento, uso de ácido nítrico 16 mol L⁻¹ e 15 min de tempo de sonicação). Cada experimento foi feito em triplicata em três dias diferentes. As recuperações dos elementos certificados, Ni e V (elementos cujos valores são certificados no NIST 1634c) foram monitoradas. Recuperações para Ni variaram de 94 ± 6 a 106 ± 7 % (n =3), e de 91 ± 5 a 104 ± 6 % (n =3) para V, indicando que não existe diferença estatística, através dos valores críticos calculados para F (95 %, n =3) entre as recuperações atingidas, e não existe influência da posição do tubo sobre a eficiência da extração.

6.2.4 Parâmetros de mérito

Ao se extrair os analitos diretamente em HNO_3 16 mol L^{-1} , o efeito do ácido na solução e as taxas de transporte do analito, na formação do aerossol e nas características térmicas devem ser consideradas¹⁸⁹. Visando compensar estes efeitos de matriz, as soluções de calibração foram preparadas usando padrão inorgânico do analito diretamente misturado em HNO_3 16 mol L^{-1} . Sob estas condições, as curvas de calibração foram obtidas para cada um dos elementos. Os valores de LD e de LQ foram calculados e estão mostrados na Tabela 17.

A precisão foi avaliada através da análise da amostra de óleo cru, denominada de amostra I, que foi fortificada com Conostan S-21, a qual foi submetida à extração ácida assistida por ultra-som sob as condições experimentais já otimizadas. Como resultado, considerando $n = 3$, os seguintes desvios-padrão relativos foram encontrados: 6,1 % (Cd), 9,5 % (Cr), 5,6 % (Fe), 2,4 % (Mn), 1,7 % (Mo), 7,2 % (Ni), 8,8 % (Ti), 4,0 % (V), and 2,0 % (Zn).

Tabela 17. Limites de detecção e quantificação para os analitos usando o método de extração ácida por ICP OES na solução ácida

Elemento	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)
Cd	3,0	9,9
Co	10,0	33,0
Cr	5,0	16,5
Fe	9,6	31,7
Mn	2,0	6,6
Mo	6,0	19,8
Ni	9,5	31,4
Ti	9,8	32,3
V	6,1	20,1
Zn	9,8	32,3

6.2.5 Aplicação

Para testar a efetividade do procedimento, duas amostras de óleo cru (“óleo I” e “óleo H”) foram fortificadas (5 µg g⁻¹) e analisadas por ICP OES usando a extração ácida assistida por ultra-som com as condições experimentais otimizadas. Ambas as amostras de óleo cru foram fortificadas e preparadas por decomposição ácida assistida por micro-ondas e os analitos determinados por ICP OES a fim de obter valores de referência de recuperação para serem comparados aos do método proposto. O MRC NIST 1634c também foi analisado para seu conteúdo original de Ni e V, os resultados são listados na Tabela 18 que indicam que as recuperações dos analitos no material de

referência foram próximas de 100 % e os resultados alcançados para as duas amostras de óleo cru foram comparáveis aos obtidos quando da utilização do método de referência. Na Tabela 18, na coluna do MRC NIST 1634c, apenas os campos dos elementos referenciados neste material (Ni e V), foram determinados.

Tabela 18. Recuperações (n = 3) em MRC NIST 1634c e em amostras de óleo cru fortificadas ($5 \mu\text{g g}^{-1}$) comparando a metodologia da extração ácida com a decomposição ácida

Analito	Amostra		
	NIST SRM1634c	Óleo cru I	Óleo cru H
	Recuperação (%)		
Cd	---	$99,6 \pm 3$	$98,2 \pm 2$
Cr	---	$96,2 \pm 2$	$97,9 \pm 4$
Fe	---	$92,6 \pm 2$	$94,9 \pm 1$
Mn	---	$94,7 \pm 1$	$96,6 \pm 2$
Mo	---	$97,5 \pm 1$	$98,2 \pm 1$
Ni	$99,1 \pm 3$	$90,8 \pm 1$	$105,1 \pm 1$
Ti	---	$99,7 \pm 3$	$89,9 \pm 1$
V	$96,0 \pm 2$	$97,1 \pm 1$	$93,5 \pm 1$
Zn	---	$93,4 \pm 1$	$91,0 \pm 1$

6.2.6

Considerações sobre o uso do procedimento de extração ácida assistida por ultra-som de metais-traço de óleo cru

O método de extração ácida assistida por ultra-som foi utilizado com sucesso para a extração de metais-traço de óleo cru para posterior determinação multielementar por ICP OES. Com este procedimento, foi alcançada a extração total do elemento de forma rápida e simples, resultando em soluções que foram aspiradas diretamente ao ICP. A aplicação da PCA e de FA mostrou que a concentração de ácido nítrico e o tempo de aquecimento são as variáveis mais importantes e que o uso apropriado 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. 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 àqueles alcançados quando do emprego do método tradicional de decomposição ácida por micro-ondas. Foram obtidas excelentes recuperações para todos os metais (refratários, médio voláteis e voláteis). O procedimento proposto mostrou-se bastante atrativo devido ao reduzido uso de reagentes, baixo custo e reduzidos tempo e manuseio envolvidos.

6.3

Comparativo entre os dois métodos propostos, emulsificação sem detergente e extração ácida, em termos de aplicação na determinação de elementos-traço presentes em óleo cru

Na Tabela 19, a seguir, é feita uma comparação dos LD obtidos para os elementos-traço em óleo cru aplicando as metodologias propostas e a dissolução ácida em forno de micro-ondas. A capacidade de detecção da metodologia de emulsão em n-propanol foi, de forma geral, um pouco melhor do que a extração ácida assistida por ultra-som, mostrados pelos LD obtidos que foram para quase todos os elementos, uma ordem de magnitude menor. Estes LD melhores para o método da emulsificação em n-propanol, foram conseqüências da maior diluição da amostra de óleo cru pelo método da extração ácida (50 vezes), quando comparado com o fator de diluição por emulsificação (17 vezes). O mesmo ocorreu com os LD obtidos por decomposição ácida, que foram similares aos da extração ácida e piores que os da emulsificação, já que o fator de diluição da decomposição ácida é de 100 vezes.

Tabela 19 - Limites de detecção em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos para Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn na amostra pelas metodologias desenvolvidas (emulsão em n-propanol e extração ácida assistida por ultra-som) e pela já estabelecida (decomposição ácida por micro-ondas)

Analito	Emulsão em^a n-propanol	Extração ácida^b assistida por ultra-som	Decomposição ácida^c por micro-ondas
Cd	0,12	0,15	0,64
Co	0,22	0,50	0,80
Cr	0,21	0,25	0,29
Fe	0,067	0,48	0,49
Mn	0,025	0,10	0,69
Mo	0,38	0,30	1,80
Ni	0,17	0,48	0,49
Ti	1,07	0,49	0,48
V	0,85	0,30	0,36
Zn	0,035	0,47	0,46

Fator de diluição: a – 17 X ; b – 50 X; c – 100 X

Foram determinadas as concentrações dos elementos-traço presentes em uma amostra original de óleo cru (I), pelo método de emulsificação em n-propanol e pelo método da extração ácida assistida por ultra-som. Utilizaram-se as condições otimizadas e discutidas nos dois tópicos apresentados acima.

Neste tópico, será feito um comparativo em termos de aplicação de cada método proposto, na determinação da concentração dos elementos-traço presentes na amostra original, sem qualquer fortificação do analito, entre estes dois métodos e o método já estabelecido da emulsificação em Triton X-100.

Os resultados dispostos nas Tabelas 20 e 21, mostram que o método da emulsificação sem detergente (n-propanol), apresentou desempenho similar ao método

da emulsificação com detergente (Triton X-100) para todos os elementos, exceto para Ti (baixa recuperação). Da mesma forma, o método da extração ácida assistida por ultra-som também apresentou comportamento similar ao da emulsificação com Triton X-100 para todos os elementos, com exceção de V, que apresentou alto desvio padrão, porém abaixo de 10 %. Os resultados piores para Cd, nestes dois métodos, também podem ser devido à baixa concentração destes elementos na matriz de óleo cru.

Os métodos de emulsificação em n-propanol e da extração ácida assistida por ultra-som, apresentaram resultados comparativos entre si. A emulsificação em n-propanol teve desempenho um pouco melhor para Ti, V e Zn, enquanto que o método da extração ácida mostrou esta leve melhoria para Mo. Em geral, ambos os métodos propostos mostraram-se atrativos para a determinação de elementos-traço em amostras de óleo cru. Logo, outros critérios devem ser levados em conta, quando da escolha do método para este tipo de análise, como, tipo de sistema de introdução da amostra, disponibilidade de reagente e outros.

Tabela 20 - Determinação da concentração de Cd, Fe, Mn, Mo em amostra original de óleo cru I (n=3)

Elemento	Procedimento	Parâmetros	
		Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (n=3) (%)
Cd	Emulsão sem detergente	1,71	10
	Extração ácida por US	1,82	6,1
	Emulsão com detergente	1,79	4,2
Fe	Emulsão sem detergente	12,9	5,4
	Extração ácida por US	13,1	6,3
	Emulsão com detergente	12,7	7,0
Mn	Emulsão sem detergente	2,73	3,2
	Extração ácida por US	2,79	2,3
	Emulsão com detergente	2,80	1,8
Mo	Emulsão sem detergente	1,83	7,0
	Extração ácida por US	1,87	1,9
	Emulsão com detergente	1,90	2

^a DPR é o desvio padrão relativo à média das concentrações obtidas de medições realizadas em triplicata.

Tabela 21- Determinação da concentração de Ni, Ti, V e Zn em amostra original de óleo cru I (n=3)

Elemento	Procedimento	Parâmetros	
		Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (n=3) (%)
Ni	Emulsão sem detergente	17,3	5,2
	Extração ácida por US	17,2	7,3
	Emulsão com detergente	17,2	1,3
Ti	Emulsão sem detergente	7,41	2,6
	Extração ácida por US	7,51	8,0
	Emulsão com detergente	7,52	1,3
V	Emulsão sem detergente	30,0	3,2
	Extração ácida por US	29,7	8,8
	Emulsão com detergente	29,6	4,8
Zn	Emulsão sem detergente	3,0	3,3
	Extração ácida por US	2,86	7,4
	Emulsão com detergente	2,97	4,0