

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM NAFTA POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E CHAMA UTILIZANDO
EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO**

Mestranda: Diane Osterberg Laroque

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Márcia Messias da Silva

Porto Alegre, dezembro de 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DIANE OSTERBERG LAROQUE

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM NAFTA POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E CHAMA UTILIZANDO
EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^a. Dr^a. Márcia Messias da Silva
Orientadora

Porto Alegre, dezembro de 2020

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.”

Isaac Newton

DEDICATÓRIA

Dedico a minha mãe Mari Iloni, ao meu pai Ilton,
ao meu companheiro Felipe e a minha irmã Daiane,
por todo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Mari Iloni Osterberg Laroque e Ilton Fonseca Laroque e a minha irmã Daiane Osterberg Laroque, por todo amor, apoio, incentivo e por terem sempre acreditado no meu potencial.

Ao meu companheiro Felipe Vargas de Wilbert por todo amor, apoio, incentivo, compreensão e paciência, nos momentos mais difíceis estava sempre ao meu lado.

À professora Dr^a Márcia Messias da Silva pela dedicação, orientação, incentivo, paciência e por confiar a mim a realização deste trabalho.

Ao Dr. Alexandre de Jesus pelo apoio, paciência, atenção e ajuda imprescindível na condução deste estudo.

À bolsista Juvane Vieira pela inestimável ajuda no desenvolvimento e conclusão deste estudo e por todo companheirismo nesta trajetória.

Ao Msc. Leandro Kolling pela atenção, paciência e por ter contribuído para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Willian Boschetti pelos conselhos e ajuda que contribuíram muito para este trabalho.

À Dorf Ketal pelo fornecimento das amostras, assim como todo o suporte e dedicação, especialmente ao Coordenador Analítico Vilmar F. Missio Júnior, que possibilitaram com que esse trabalho fosse concluído com êxito.

À todos meus amigos pelo apoio e compreensão.

Aos colegas e às professoras do Grupo de Análise de Traços.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

À Capes pela bolsa concedida.

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

Resumo publicado em anais de congresso

Título: Extraction Induced by Microemulsion Breaking for trace elements determination in petroleum derivatives by HR-CS F AAS.

Autoria: Diane O. Laroque, Juvane Vieira, Jennifer da Silva, Ana C. Boeira, Alexandre de Jesus, Márcia Messias da Silva.

Evento: 15th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2019.

Sessão: Pôster.

Local: Mendoza, Argentina.

Artigo completo para publicação em periódico

Laroque, D.O.; Vieira, J.; Kolling, L.; de Jesus, A.; Silva, M.M.; Extraction Induced by Microemulsion Breaking for Pb, Ni, Fe, and Cu determination in naphtha by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry. (Em redação)

DEMAIS TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O MESTRADO

Resumo publicado em anais de congresso

Título: Determinação sequencial de nove elementos traço em microemulsões de biodiesel por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com chama.

Autoria: Alexandre de Jesus, Ariane V. Zmozinski, Vanessa F. Fonseca, Diane O. Laroque Márcia M. da Silva.

Evento: 19^o Encontro Nacional de Química Analítica e 7^o Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2018.

Sessão: Pôster.

Local: Caldas Novas, GO

Título: Validação de método alternativo para determinação de metais em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

Autoria: Diane O. Laroque, Alexandre de Jesus, Juvane Vieira, Ana C. Boeira, Márcia M. da Silva.

Evento: VII Congresso Biodiesel, 2019.

Sessão: Pôster.

Local: Florianópolis, SC.

Artigos completos para publicação em periódico

De Jesus, A; Zmozinski, A; Laroque, D. O.; Silva, M. M. Sequential Multi-Element Determination of trace-metals in Biodiesel Samples Using High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Quim. Nova*, 200, 1-6, 2020. doi: 10.21577/0100-4042.20170678

Dos Santos, H. S.; de Jesus, A.; Laroque, D, O; Piatnick, C. M. S.; Silva, M. M.; Multi-Element Determination of Trace Elements in B7-Diesel Oil by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Braz. J. Anal. Chem.*, 2020 (Aceito)

SUMÁRIO

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| LISTA DE FIGURAS | x |
| LISTA DE TABELAS | xii |
| LISTA DE ABREVIATURAS | xiii |
| Resumo | xv |
| Abstract | xvi |
| 1. Introdução | 17 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 20 |
| 2.1 Petróleo | 20 |
| 2.2 Nafta | 21 |
| 2.3 A presença de metais em nafta | 24 |
| 2.4 Controle de qualidade da nafta | 25 |
| 2.5 Técnicas empregadas na determinação de elementos traço em nafta | 26 |
| 2.5.1 <i>Espectrometria de absorção atômica</i> | 26 |
| 2.5.2 <i>Espectrometria de emissão óptica</i> | 29 |
| 2.5.3 <i>Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua</i> | 30 |
| 2.6 Métodos de preparo de amostra para determinação de elementos traço em nafta | 33 |
| 2.6.1 <i>Digestão ácida</i> | 33 |
| 2.6.2 <i>Análise direta</i> | 35 |
| 2.6.3 <i>Diluição com solventes orgânicos</i> | 36 |
| 2.6.4 <i>Sistemas Emulsionados</i> | 36 |
| 2.6.5 <i>Métodos de extração/pré-concentração</i> | 38 |
| 3. Objetivos | 43 |
| 4. Parte Experimental | 44 |
| 4.1 Instrumentação | 44 |
| 4.2 Reagentes e soluções | 47 |
| 4.3 Descontaminação e limpeza do material | 47 |
| 4.4 Procedimento | 48 |
| 4.4.1 <i>Preparo da amostra utilizando o método de Extração Induzida por Quebra de Microemulsão (EIMB)</i> | 48 |

| | | |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.4.2 | <i>Preparo das soluções analíticas</i> | 49 |
| 4.4.3 | <i>Testes de Recuperação</i> | 50 |
| 5. | Resultados e discussão | 51 |
| 5.1 | Formação da microemulsão | 51 |
| 5.2 | Otimização das condições instrumentais | 52 |
| 5.3 | Otimização das condições de extração | 54 |
| 5.3.1 | <i>Influência da concentração e volume de ácido nítrico na extração dos analitos</i> | 54 |
| 5.3.2 | <i>Influência do tempo de agitação</i> | 56 |
| 5.3.3 | <i>Influência do volume de água na quebra de microemulsão</i> | 57 |
| 5.4 | Avaliação da eficiência de extração | 58 |
| 5.5 | Estudo da estabilidade dos analitos no extrato | 59 |
| 5.6 | Estratégias de calibração | 60 |
| 5.7 | Parâmetros de Mérito | 63 |
| 5.7.1 | <i>Avaliação da influência do número de pixels no limite de detecção</i> | 65 |
| 5.8 | Testes de Recuperação | 68 |
| 5.9 | Comparação de técnicas para determinação de Pb, Fe e Cu em amostras de nafta | 70 |
| 6. | Conclusão | 72 |
| 7. | Referências Bibliográficas | 73 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Torre de destilação fracionada de petróleo (adaptada de Wolf Lubrificantes) ²⁴ | 22 |
| Figura 2. Configuração de um espectrômetro de absorção atômica de feixe único com atomizador de chama. ³⁷ | 27 |
| Figura 3. Esquema de configuração básica de um HR- CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos focalizadores; (3) atomizador de forno de grafite; (4) atomizador de chama; (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabólicos; (7) prisma; (8) fenda intermediária ajustável; (9) rede echelle; e (10) detector CCD. (adaptado de Welz, 2005). ¹⁰ | 31 |
| Figura 4. Representação esquemática dos tipos de emulsão: a) (O/A), onde gotículas de óleo estão dispersas em água (fase contínua) e b) (A/O), onde gotículas de água estão dispersas em óleo (fase contínua). Adaptada de VALASQUES, 2017 ¹⁶ | 37 |
| Figura 5. Esquema para ilustrar os mecanismos de desestabilização de uma emulsão. ⁶² | 40 |
| Figura 6. Formação de microemulsão com nafta/propanol/HNO ₃ (A) e quebra da microemulsão após adição de água ultrapura e algumas gotas de KMnO ₄ (B)..... | 49 |
| Figura 7. Diagrama de fases ternário para investigação da composição da microemulsão a 25 °C. | 52 |
| Figura 8. Sinais transientes para 1,07 mg L ⁻¹ Ni e Cu e 2,15 mg L ⁻¹ Pb e Fe em diferentes tempos de injeção. Sinais obtidos a partir do extrato de uma microemulsão enriquecida com padrão inorgânico e preparada com uma amostra de nafta livre de analitos..... | 53 |
| Figura 9. Influência da concentração de HNO ₃ , usado no preparo da microemulsão, na extração do analitos. (□) Cu, (◆) Ni, (X) Pb, (▲) Fe. Volume das soluções ácidas adicionadas à microemulsão: 250 µL. Os sinais de absorvância integrada foram normalizados para o volume de 3 mL de extrato. | 55 |
| Figura 10. Influência do tempo de agitação na extração dos analitos. (□) Cu, (◆) Ni, (X) Pb, (▲) Fe..... | 57 |
| Figura 11. Influência do volume de água adicionado para a quebra de microemulsão. (□) Cu, (◆) Ni, (X) Pb, (▲) Fe. Os sinais de absorvância integrada foram normalizados para o volume de 3 mL de extrato. | 58 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 12. Avaliação de extrações consecutivas para verificar a eficiência da extração de analitos para a fase aquosa. Amostra de nafta fortificada com 1,29 mg L ⁻¹ de Pb e Fe e 0,64 mg L ⁻¹ de Ni e Cu com padrão orgânico. Os sinais de absorvância integrada foram normalizados para o volume de 3 mL de extrato na segunda extração..... | 59 |
| Figura 13. Estudo de estabilidade dos analitos no extrato, cujas microemulsões foram fortificadas com padrão orgânico (A) e padrão inorgânico (B) nas concentrações de 1,29 mg L ⁻¹ de Pb (X) e Fe (▲) e 0,64 mg L ⁻¹ de Ni (◆) e Cu (□)..... | 60 |
| Figura 14. Otimização do número de pixels através da avaliação entre os limites de detecção e a sensibilidade dos analitos. O eixo das ordenadas nas figuras A, C, E e G representam os limites de detecção e nas figuras B, D, F e H representam a sensibilidade. O eixo das abcissas representa o número de pixels utilizados na detecção. | 67 |
| Figura 15. Perfil analítico de (A) Pb, (B) Ni, (C) Fe e (D) Cu em amostras fortificadas em condições otimizadas e modo de injeção em fluxo obtido por HR-CS FAAS..... | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela I. Produção nacional de derivados energéticos em 2018 após o fracionamento e craqueamento do petróleo..... | 20 |
| Tabela II. Produção nacional de derivados não energéticos em 2018 após o fracionamento e craqueamento do petróleo..... | 21 |
| Tabela III. Parâmetros instrumentais para determinação de Pb, Ni, Fe e Cu por HR-CS F AAS..... | 45 |
| Tabela IV. Parâmetros operacionais para determinação de Pb, Ni, Fe e Cu por ICP OES..... | 45 |
| Tabela V. Parâmetros instrumentais para determinação de Fe por GF AAS | 46 |
| Tabela VI. Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de ferro.. | 47 |
| Tabela VII. Concentrações dos diferentes padrões utilizados para a construção das curvas de calibração..... | 50 |
| Tabela VIII. Curvas de calibração com padrão orgânico e inorgânico utilizando o método de calibração por matrização e calibração externa em HR-CS F AAS | 62 |
| Tabela IX. Parâmetros de mérito para Pb, Ni, Fe e Cu utilizando calibração externa e matrização com padrões aquosos por HR - CS F AAS..... | 64 |
| Tabela X. Resultados obtidos no teste de recuperação para Pb, Ni, Fe e Cu em amostras de nafta por HR-CS F AAS. Valores são expressos em média \pm desvio padrão (n=3) para amostras fortificadas e (n=2) para amostras sem adição de padrão. | 68 |
| Tabela XI. Determinação de Fe utilizando diferentes técnicas: HR-CS F AAS, ICP OES e GF AAS. Valores são expressos em mg L ⁻¹ média \pm desvio padrão (n=2) para amostras determinadas no HR-CS F AAS e (n=3) para GF AAS..... | 71 |

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS: Espectrometria de absorção atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*)

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CCD: Dispositivo de carga acoplada (do inglês, *Charge Coupled Device*)

DEMON: Monocromador duplo de alta resolução (do inglês, *double echelle monochromator*)

EIEB: Extração induzida por quebra de emulsão (do inglês, *Extraction Induced by Emulsion Breaking*)

EIMB: Extração induzida por quebra de microemulsão (do inglês, *Extraction Induced by Microemulsion Breaking*)

ET AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)

F AAS: Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

GLP: Gás Liquefeito de Petróleo

HCL: Lâmpada de cátodo oco (do inglês, *Hollow Cathode Lamp*)

HLB: Balanço hidrofílico lipofílico (do inglês, *Hydrophilic-Lipophilic Balance*)

HR-CS AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês, *High Resolution- Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS F AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com chama (do inglês, *High Resolution- Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry*)

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

LD: Limite de Detecção

LLE: Extração líquido-líquido (do inglês, *Liquid-Liquid Extraction*)

LSBC: Algoritmo de mínimos quadrados (do inglês, *Least Square Background Correction*)

LS F AAS: Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês, *Line source – Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

LQ: Limite de Quantificação

M₀: Massa característica

OES: Espectrometria de emissão óptica (do inglês, *Optical Emission Spectrometry*)

PVG AAS: Geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica (do inglês, *Photo-Chemical Vapor Generation Atomic Absorption Spectrometry*)

QAV: Querosene de aviação

R²: Coeficiente de determinação

TFM: Tubo Fotomultiplicador

SFME: Microemulsão livre de surfactante (do inglês, *surfactante-free microemulsion*)

SPE: Extração em fase sólida (do inglês, *Solid-Phase Extraction*)

SPME: Microextração em fase sólida (do inglês, *Solid-Phase Microextraction*)

Resumo

A presença de espécies metálicas em derivados de petróleo pode ocasionar vários problemas tais como corrosão, envenenamento do catalisador, poluição ambiental e danos à saúde. Portanto, o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais é de extrema importância no controle de qualidade dos derivados. Neste trabalho foi investigado um método baseado na quebra de microemulsão para extração e determinação de Pb, Ni, Fe e Cu em amostras de nafta. Primeiramente, uma microemulsão do tipo água em óleo foi formada, através da mistura de uma alíquota da amostra com *n*-propanol e HNO₃. Posteriormente, a quebra da microemulsão foi induzida pela adição de água, formando duas fases imiscíveis: uma fase de nafta / *n*-propanol (na parte superior) e uma solução de água / *n*-propanol / HNO₃ (na parte inferior). Os analitos presentes na amostra foram extraídos para a fase inferior (extrato), sendo coletados e determinados pela técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e chama. Um diagrama de fases foi utilizado para investigar a composição mais adequada para formação da microemulsão. As condições relacionadas à extração dos analitos, como concentração de HNO₃ e o tempo de agitação, e a quantidade de água usada para induzir a quebra da microemulsão, foram otimizadas. Dois métodos de calibração (externa e matrização) com padrões aquosos e orgânicos foram investigados. A composição da microemulsão adotada foi de 7 mL de nafta, 3 mL de *n*-propanol, 250 µL da solução de 7 mol L⁻¹ de HNO₃ e 300 µL de água ultrapura para induzir a quebra, obtendo-se um volume de 3 mL de extrato. Extrações sucessivas mostraram que a eficiência da extração para todos os analitos foram na faixa de 82 a 100%. Os limites de detecção (LD) para Pb, Ni, Fe e Cu foram de 0,034, 0,015, 0,007 e 0,005 mg L⁻¹, respectivamente. Para avaliar a exatidão do método foram realizados ensaios de recuperação e comparação entre técnicas. Os resultados obtidos foram satisfatórios, pois a recuperação obtida para todos os analitos foi de 84 a 119%. Os resultados obtidos para Fe, que foi o único elemento encontrado em concentrações acima do LD (na faixa de 0,024 a 0,071 mg L⁻¹) nas amostras de nafta analisadas, foram comparados com a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

Palavras-chave. Análise de nafta, elementos traço, extração induzida por quebra de microemulsão, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e chama.

Abstract

The presence of metallic species in petroleum products can cause several problems such as corrosion, poisoning of the catalyst, environmental pollution and damage to health. Therefore, the development of analytical methods for determining metals is extremely important in the quality control of derivatives. This work reports the investigation of a method based on microemulsion breaking for extraction and determination of Pb, Ni, Fe, and Cu from naphtha samples. Firstly, the water in oil (w/o) microemulsion was formed through simple mixing the sample aliquot with *n*-propanol and HNO₃. Afterward, the microemulsion breaking was induced by the addition of water, yielding two immiscible phases: a naphtha/*n*-propanol phase (on the top), and a water/*n*-propanol/HNO₃ solution (at the bottom). The analytes present in the sample were extracted for the lower phase (extract), being collected and determined by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. A phase diagram was used to investigate the most suitable composition for forming the microemulsion. The conditions related to the extraction of the analytes, such as HNO₃ concentration and stirring time, and the amount of water used to induce the breakdown of the microemulsion, were optimized. Two calibration methods (external and matrix matching) with aqueous or organic standards were investigated. The composition of the microemulsion adopted was 7 mL of naphtha, 3 mL of *n*-propanol, 250 μL of 7 mol L⁻¹ HNO₃ solution and 300 μL of ultrapure water to induce the microemulsion breaking and approximately 3 mL of extract was obtained. Successive extractions were performed to evaluate the efficiency of the extraction and the results found were in the range of 82-100%. The limits of detection (LOD) for Pb, Ni, Fe and Cu were 0.034, 0.015, 0.007 e 0.005 mg L⁻¹, respectively. To evaluate the accuracy of the method, recovery tests and comparison between techniques were performed. The results obtained for Fe, the only element found in concentrations above the LD (in the range of 0.024 to 0.071 mg L⁻¹) in the analyzed naphtha samples, were compared with those obtained by graphite furnace atomic absorption spectrometry.

Keywords. Naphtha analysis, trace elements, extraction induced by microemulsion breaking, sample preparation, high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry.

1. Introdução

Derivados de petróleo são produtos obtidos no processo de separação do óleo cru, através da destilação atmosférica ou fracionada em refinarias. A crescente demanda por produtos petrolíferos, seja para fins energéticos, através da utilização como combustíveis, seja para produção de solventes ou produtos, como plásticos e embalagens na indústria petroquímica, torna necessária a importação de matérias-primas como nafta e outros derivados líquidos. No Brasil, o consumo de nafta petroquímica é cerca de 9 milhões de toneladas por ano. Entretanto, a produção nacional é inferior à demanda, além da utilização expressiva da nafta na produção de gasolina, o que torna o país importador.¹ Independente do destino ao qual será designada essa matéria-prima, esta deve atender às especificações dos órgãos reguladores. Devido à variabilidade e à falta de padronização dos produtores, não existe uma única especificação técnica de nafta. Entretanto, uma especificação denominada S&P Global Platts,² que abrange as faixas de variação de qualidade que a nafta apresenta, tem sido utilizada.

A estabilidade dos derivados de petróleo está ligada à presença de alguns metais em sua composição,³ como Cu, Fe, Ni e Pb, que são constituintes naturais do petróleo ou que podem ser transferidos durante o processo de refino.⁴ Mesmo em baixas concentrações, esses metais podem causar problemas graves nas etapas de processamento do petróleo, como envenenamento do catalisador, corrosão, afetando assim os produtos finais.⁵ Além disso, a liberação desses compostos metálicos para o meio ambiente durante o refino e a queima de combustíveis pode causar problemas à saúde e ambientais.⁶ Assim, o desenvolvimento de métodos analíticos para monitorar o teor de elementos traço tem sido necessário e importante para o controle de qualidade da nafta e outros derivados de petróleo.

Vários métodos analíticos para determinação de elementos traço em derivados de petróleo podem ser encontrados na literatura. Esses métodos geralmente são baseados em técnicas espectrométricas de alta sensibilidade, como: espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), geração fotoquímica de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica (PVG-AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).⁴ Nos últimos anos, a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), tanto no modo chama como com

forno de grafite, tem mostrado seu potencial para análise de combustíveis.⁷⁻⁹ Essa técnica permite a determinação de vários elementos em um modo simultâneo ou sequencial rápido, assim como, melhora a relação sinal / ruído e, conseqüentemente, o limite de detecção (LD).¹⁰

É importante ressaltar que a maioria dessas técnicas requer um pré-tratamento adequado da amostra, para tornar esta mais compatível com a instrumentação utilizada para a análise. De fato, a análise direta de amostras líquidas com alto teor orgânico pode causar vários problemas e dificuldades na determinação de metais.¹¹ Por exemplo, esta introdução da amostra é crítica no F AAS, porque a carga orgânica da amostra pode causar instabilidade da chama e podem surgir problemas relacionados ao transporte da amostra.¹¹ Enquanto isso, o uso de GF AAS permite a introdução direta de amostras e apresenta algumas vantagens devido à sua alta sensibilidade, robustez e tolerância ao alto teor orgânico nas amostras.¹² No entanto, essa técnica tem uma baixa frequência analítica e um cuidado especial deve ser tomado devido as propriedades físico-químicas dos líquidos orgânicos.¹³ Problemas relacionados à volatilidade e baixa viscosidade da amostra podem ocasionar uma baixa reprodutibilidade e precisão nas medidas. As técnicas de espectrometria com plasma indutivamente acoplado (ICP) são capazes de determinar vários elementos simultaneamente; no entanto, a presença da matriz orgânica pode afetar as características do plasma.⁴ De fato, a combustão incompleta do carbono pode ocorrer no plasma, formando depósitos de fuligem e perturbando sua estabilidade.^{4,11}

De modo a superar os problemas descritos acima, diferentes métodos de preparo de amostras foram desenvolvidos, tais como: decomposição da amostra por via úmida, diluição com solventes adequados, sistemas emulsionados (emulsão / microemulsão), extração / pré-concentração do analito, entre outros.^{4,11}

A decomposição por via úmida é normalmente realizada usando ácidos inorgânicos para reduzir o teor orgânico da amostra e converter a matriz da amostra em um meio aquoso; portanto, padrões aquosos podem ser usados para a calibração. No entanto, é necessário um grande volume de amostras e ainda podem ocorrer riscos de contaminação e perda de analitos, além do longo tempo necessário para a execução desse método.⁴ A diluição com solventes orgânicos é o método mais simples e rápido; no entanto, alguns inconvenientes devem ser considerados, tais como: a perda de estabilidade do analito após a diluição, adsorção deste nas paredes dos recipientes; a concentração do analito pode aumentar devido à evaporação do solvente, levando a uma

baixa reprodutibilidade; a necessidade de calibração com padrões orgânicos; e a toxicidade dos solventes orgânicos normalmente utilizados no processo.¹¹ O uso de sistemas emulsionados (emulsão / microemulsão) estabiliza os analitos em fase aquosa, diminuindo a viscosidade da amostra e a carga orgânica, além de permitir o uso de padrões inorgânicos para calibração.^{7,14,15} O uso de métodos de extração permite a transferência quantitativa de diferentes analitos de uma fase complexa para uma fase aquosa, que é mais fácil de analisar,¹⁶ bem como a ocorrência de melhoria nos limites de detecção (LD).¹¹

Nesse contexto, foi proposta a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) para a extração de metais de amostras de óleo. O processo baseia-se na formação de um sistema de emulsão de óleo com surfactante e ácido, seguido pela subsequente quebra da emulsão por aquecimento ou centrifugação,¹² levando à formação de duas ou três fases: (i) fase orgânica contendo a amostra de óleo, (ii) fase aquosa contendo ácido e os elementos traço extraídos e (iii) fase rica em surfactante.¹⁷ A EIEB apresenta algumas vantagens, como a sua simplicidade e rapidez inerentes, uma vez que a quebra da emulsão ocorre normalmente entre 15-20 minutos e melhora no LD devido a pré-concentração dos analitos. Além disso, o meio final contendo os analitos é uma solução aquosa, compatível com a instrumentação, tornando possível o uso de soluções padrão aquosas para calibração.¹² Mais recentemente foi proposto o método de extração baseado na quebra de microemulsão (EIMB) como preparo de amostra; esta apresentou vantagens em relação ao método EIEB, tais como, preparo da microemulsão por simples mistura dos componentes. Além disso, a quebra da microemulsão não exigiu aquecimento nem centrifugação, sendo alcançada apenas pela adição de água ao sistema e posterior agitação.¹⁸

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método rápido, simples e confiável para a determinação de Pb, Ni, Fe e Cu em amostras de nafta usando a técnica HR-CS F AAS. O método proposto é baseado na extração do analito induzida pela quebra da microemulsão, na qual uma alta frequência analítica e uma determinação sequencial rápida são alcançadas. Considerando isso, foram avaliados a composição da microemulsão, concentração de ácido nítrico, quantidade de água utilizada para romper a microemulsão e tempo necessário para extração dos analitos. Outros parâmetros, como a eficiência de extração e a forma de calibração, também foram investigados.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Petróleo

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos de diferentes massas molares, de compostos heteronucleares, água emulsificada e elementos químicos. Na sua composição, o carbono e o hidrogênio são os mais abundantes, cerca de 85% e 15%, respectivamente, seguido de compostos de enxofre na faixa de 0,05-5%. Quantidades menos expressivas de nitrogênio em torno de 0,1%, oxigênio 2% e elementos metálicos em nível de traço (0,01-0,1%) também estão presentes no petróleo.¹⁹

O petróleo é encontrado em formações geológicas e normalmente separado através da torre de destilação em diferentes frações para fornecer vários tipos de combustíveis.¹⁹

A demanda energética mundial ainda tem forte dependência do petróleo e no Brasil não é diferente, apesar do aumento da participação de fontes renováveis nos últimos anos, o consumo energético ainda é mais significativo com a utilização dos derivados de petróleo.¹

A produção nacional dos derivados de petróleo em 2018 foi de 108,2 milhões de m³, sendo que 87% do total produzido foram de derivados energéticos, são eles, óleo diesel, gasolina A, óleo combustível, Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), Querosene de aviação (QAV); e 13% de não energéticos, destacando-se o coque, a nafta, asfalto e solventes. Na tabela I é apresentada a porcentagem de produção dos derivados de petróleo energéticos e na tabela II a produção dos não energéticos em 2018.²⁰

Tabela I. Produção nacional de derivados energéticos em 2018 após o fracionamento e craqueamento do petróleo.

| Fração do petróleo | Porcentagem de produção (%) |
|--------------------|-----------------------------|
| Óleo diesel | 44,4 |
| Gasolina A | 26,6 |
| Óleo combustível | 11,4 |
| GLP | 10,7 |
| QAV | 6,8 |
| Outros | 0,1 |

Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, gás natural e biocombustíveis (2019)

Tabela II. Produção nacional de derivados não energéticos em 2018 após o fracionamento e craqueamento do petróleo

| Fração do petróleo | Porcentagem de produção (%) |
|---------------------------|------------------------------------|
| Coque | 31,8 |
| Nafta | 28,9 |
| Asfalto | 13,5 |
| Solvente | 2,4 |
| Outros | 23,4 |

Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, gás natural e biocombustíveis (2019)

A qualidade do petróleo e dos seus derivados é de extrema importância e o nível de elementos é um dos critérios de qualidade estabelecidos pela indústria petroquímica. Esses elementos podem ser originados de várias fontes, tais como: origem natural do próprio petróleo, sendo os mais abundantes o enxofre, o vanádio e o níquel. Além disso, contaminantes podem ser introduzidos, juntamente com aditivos (Pb, Mn, Al) ou como produtos de corrosão durante o processo de refino, armazenamento e transporte dos derivados (Fe, Cu, Zn).²¹

2.2 Nafta

A nafta é constituída por uma mistura complexa de parafinas, naftalenos, olefinas e aromáticos, com pequenas quantidades de enxofre e de nitrogênio, contendo de 5 a 12 átomos de carbono. É um derivado de petróleo obtido principalmente por destilação direta do petróleo com ponto de ebulição entre 30 °C a 200 °C e que corresponde por cerca de 15 a 30% da fração do petróleo. No entanto, a nafta também pode ser produzida através do craqueamento catalítico de frações mais pesadas do petróleo.²²

A principal forma de obtenção da nafta se dá através da destilação atmosférica, processo que separa o petróleo em diferentes frações e que é realizado em uma coluna de destilação ou de fracionamento. O petróleo é aquecido em uma fornalha, direcionado a torre ou coluna de destilação e introduzido na parte inferior desta, onde uma alta temperatura é mantida e à medida que o petróleo quente vaporiza, as perfurações de cada bandeja permitem que o vapor suba dentro da coluna. Alguns hidrocarbonetos no

vapor condensam e permanecem na bandeja, à medida que a temperatura do vapor cai, juntamente com a temperatura mais baixa do líquido, faz com que compostos mais pesados que permanecem no estado vapor condensem à medida que sobem na torre e a quantidade de líquido aumenta em cada bandeja e em vários níveis da coluna e o líquido é então retirado. Os produtos mais leves são retirados na parte superior da coluna, tais como, GLP, nafta, gasolina e os mais pesados na parte inferior, são eles, óleo diesel, óleo lubrificante, resíduos.²³ Na figura 1 podem ser observadas as temperaturas utilizadas para a obtenção das diferentes frações dos derivados de petróleo durante o seu fracionamento.

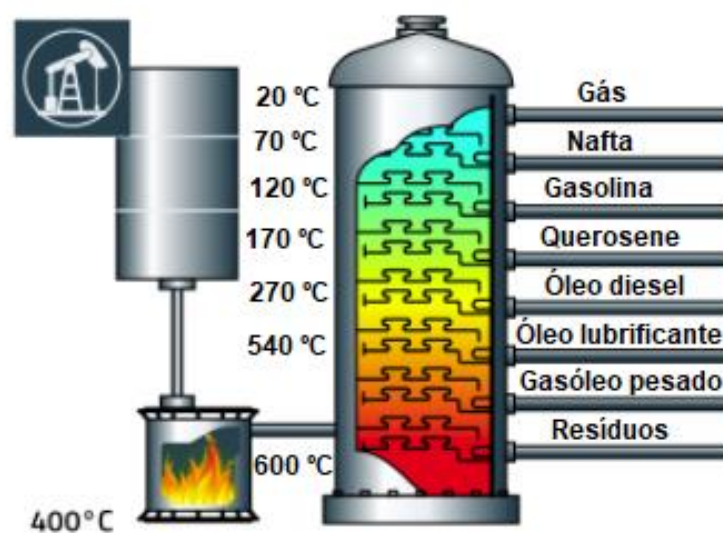


Figura 1. Torre de destilação fracionada de petróleo (adaptada de Wolf Lubrificantes)²⁴

Outra maneira da nafta ser produzida é através do craqueamento térmico ou catalítico, que consiste em transformar uma fração de hidrocarbonetos pesados da torre de destilação em produtos mais leves, como nafta e gasolina. Ou seja, nesse processo ocorre a quebra de moléculas de hidrocarbonetos maiores em moléculas menores, para atingir esse objetivo, o craqueamento térmico utiliza calor no processo, enquanto o craqueamento catalítico utiliza catalisadores para esse fim.²³

Na refinaria, a nafta pode receber diferentes cortes na coluna de destilação e ser classificada em nafta leve e pesada.²⁵ A nafta leve é a fração que contém os hidrocarbonetos $C_5 - C_6$ e ponto de ebulição entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $90\text{ }^\circ\text{C}$, geralmente apresentando maior proporção de parafinas na sua composição.²² Atualmente, a

demanda global por nafta leve é em torno 378 milhões de toneladas por ano, sendo que 60% desta matéria prima é utilizada na produção de olefinas e aproximadamente 30% é empregada na formulação da gasolina. No entanto, a nafta leve apresenta um baixo número de octanos e alta pressão de vapor, tornando indesejável sua utilização na mistura com a gasolina. Porém, através do processo de isomerização, ocorre a conversão de parafinas de cadeia linear em parafinas ramificadas, sendo assim, possível superar tal problema, como consequência, ocorre um aumento no número de octanos, juntamente com uma ramificação máxima.²⁶ A nafta pesada é a fração com ponto de ebulição entre 90 °C e 200 °C e que possui predominância de naftalenos na sua composição, usada principalmente na reforma catalítica, através do processo de desidrogenação para obtenção de aromáticos.^{22,25}

A reforma catalítica é realizada em temperaturas elevadas (450 °C – 520 °C) e pressão moderada (4 – 30 bar). É necessário um catalisador adequado (normalmente metais do grupo da platina) e presença de hidrogênio. As principais reações que envolvem o processo de reforma catalítica são a desidrogenação, isomerização, dehidrociclicização, hidrogenólise e hidrocraqueamento. Como já visto anteriormente, a desidrogenação é uma das mais importantes reações da reforma catalítica, através dela naftalenos são transformados em aromáticos. Assim como, parafinas lineares são reorganizadas para produzir parafinas ramificadas através do processo de isomerização. Aromáticos podem ser formados através da dehidrociclicização de parafinas. Por fim, as reações onde ocorrem cisões de ligações carbono/carbono, são a hidrogenólise e o hidrocraqueamento que podem resultar em parafinas de baixo peso molecular.²²

O objetivo da reforma catalítica é aumentar o número de octanos da nafta, tornando adequada a mistura com gasolina, uma vez que o número de octanos é um requisito de qualidade da gasolina, pois representa a sua capacidade de resistir à detonação. A composição de parafinas, olefinas, naftalenos e aromáticos na nafta está relacionada à baixa ou alta octanagem. Concentrações elevadas de aromáticos significam que a nafta apresenta um alto número de octanos. Entretanto, nafta com alto teor parafínico deve apresentar um baixo número de octanos, necessitando condições mais severas de reação para atingir um elevado número de octanagem. Portanto, a composição da nafta depende da sua faixa de ebulição, da origem do petróleo, da forma de obtenção (oriunda diretamente da destilação fracionada ou produzida por craqueamento catalítico ou térmico de frações mais pesadas do petróleo).²²

A utilização da nafta como matéria-prima para produção de produtos petroquímicos é muito comum em alguns países, principalmente na Ásia, já nos EUA e Oriente Médio, o gás natural é a matéria-prima mais usada.²³ No Brasil, a maior indústria petroquímica, a Braskem, utiliza a nafta principalmente para produção de eteno.

A cadeia petroquímica é organizada em produtores de primeira, segunda e terceira geração, com base na transformação de diversas matérias-primas ou insumos. Os produtores da 1ª geração são responsáveis pela fabricação de petroquímicos básicos, principalmente em olefinas (eteno, propeno e butadieno) e aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos), através do craqueamento das matérias-primas (nafta, etano, propano, butano). A 2ª geração é responsável pela produção de petroquímicos intermediários, como resinas (polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila), através da polimerização. Os produtores de 3ª geração, os transformadores, recebem os produtos petroquímicos intermediários (as resinas termoplásticas) e transformam em produtos finais, como embalagens, plásticos, entre outros.¹

2.3 A presença de metais em nafta

Alguns elementos estão presentes no petróleo, tais como: As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Si, Sn, Sr, V, Zn, dentre outros e possivelmente nos seus derivados. Já outros podem ser introduzidos no processo de refino (Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn) ou adicionados como aditivos ou catalisadores (Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cr, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Sn, Si, V e Zn). O teor de elementos traço, tais como V e Ni no petróleo, tem grande significado geoquímico, pois a razão desses elementos fornece informações sobre a origem geológica do petróleo.⁴

Elementos como Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn e V podem afetar a eficiência no processo de craqueamento catalítico, assim como, a presença de Cu pode afetar a estabilidade do produto final e reduzir a atividade de antioxidantes na gasolina. As, Hg e Pb podem afetar a saúde humana e causar poluição ambiental, quando liberados ao meio ambiente. Além disso, Cu, Fe, Mn podem causar aumento nos produtos de oxidação. Por fim, elementos como Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn presentes nos combustíveis podem ocasionar problemas de corrosão no motor.⁴

Reatores catalíticos são utilizados para melhorar a qualidade e assim, agregar valor às frações mais pesadas do petróleo. A presença de contaminantes (como Pb, Cr,

Fe, As, Cd, Cu, Se, Hg, Sr, Ba) nesse processo pode causar danos graves e irreversíveis ao catalisador, pois esses metais atuam como “venenos”, reduzindo a sua eficiência.²⁷ Outro problema relatado é em relação à corrosão nos equipamentos e referente ao lançamento de espécies metálicas à atmosfera. Os elementos mais monitorados na indústria petroquímica são Cu, Fe, Pb, S, As e Hg, devido à alta probabilidade de ocorrência no petróleo e efeitos nocivos ao catalisador.²⁸

A estabilidade da nafta pode ser influenciada pela presença de elementos traço, uma vez que a concentração de metais, mesmo que em níveis baixos, pode acelerar as reações de oxidação de substâncias orgânicas,²⁹ além dos problemas mencionados anteriormente. Portanto, o conhecimento da concentração destes elementos é de grande importância nos processos de craqueamento, fracionamento e corrosão, assim como para fins ambientais.

2.4 Controle de qualidade da nafta

O órgão responsável pela qualidade dos combustíveis, biocombustíveis e derivados de petróleo no Brasil é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Este órgão regulamenta e estabelece especificações para garantir qualidade mínima aos combustíveis, de modo que estes desempenhem sua função como esperado, além de especificar o método que deverá ser empregado na análise.³⁰ No entanto, a ANP não estabelece regulamentações para amostras de nafta, somente para gasolina e demais combustíveis.

Devido à variabilidade e a falta de padronização dos produtores de nafta, que produzem diferentes tipos deste derivado, não existe apenas uma especificação técnica para a nafta. Assim, compradores e vendedores dessa matéria-prima utilizam uma especificação de mercado que abrange as faixas de variação de qualidade que a nafta apresenta, denominada S&P Global Platts. Cada região tem uma especificação Platts que traduz uma boa confiabilidade à nafta típica comercializada naquela região. Desse modo, consta no guia as especificações de produtos refinados das Américas: faixa de ebulição, coloração, nitrogênio, enxofre, oxigenados, cloretos, olefinas, H₂S e dentre os metais, o chumbo e mercúrio recebem especificações, sendo permitido, no máximo, 50 ppb de Pb em naftas pesada e padrão, no máximo, 50 ppm de Pb e 10 ppm de Hg em naftas leves.²

2.5 Técnicas empregadas na determinação de elementos traço em nafta

Muitas técnicas são encontradas na literatura para a quantificação de metais em amostras de nafta, dentre elas destacam-se: as técnicas baseadas em espectrometria de absorção atômica (AAS)^{29,31-33} e em espectrometria de emissão óptica (OES).³⁴

2.5.1 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica amplamente empregada na determinação de elementos traço de várias amostras, apresentando a possibilidade de detectar mais de 70 elementos e em quantidades de partes por milhão a partes por bilhão.³⁵ A AAS é uma técnica espectroanalítica baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso. A radiação eletromagnética de comprimento de onda específico fornece energia para que os átomos, no estado fundamental ou de mais baixa energia, sejam transferidos para um estado de maior energia ou estado excitado.³⁶

Quando a radiação atravessa um meio absorvente, uma atenuação do feixe de radiação ocorre na proporção em que o analito é excitado e uma fração da radiação incidente (P_o) é transmitida (P). Logo, a razão entre a potência radiante transmitida pela potência radiante incidente é dada pela transmitância (T), expressa na equação 1.³⁵

$$T = \frac{P}{P_o} \quad \text{equação 1}$$

A Lei de absorção ou Lei de Beer-Lambert diz que a quantidade de radiação absorvida (absorvância) é proporcional à concentração de átomos absorventes ao longo do percurso óptico,³⁵ sendo representada pela equação 2; onde, A (absorvância, relacionada com a transmitância na forma logarítmica), b (comprimento do caminho óptico), ϵ (absortividade molar) e c (concentração do analito).³⁵ Por meio dessa relação é possível mensurar a concentração dos elementos de interesse na amostra.

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad \text{equação 2}$$

Os componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica são: uma fonte de radiação, um atomizador, um monocromador, um detector (tubo fotomultiplicador), um sistema de processamento do sinal e um sistema de armazenamento de dados. Essa instrumentação básica pode ser observada na figura 2.

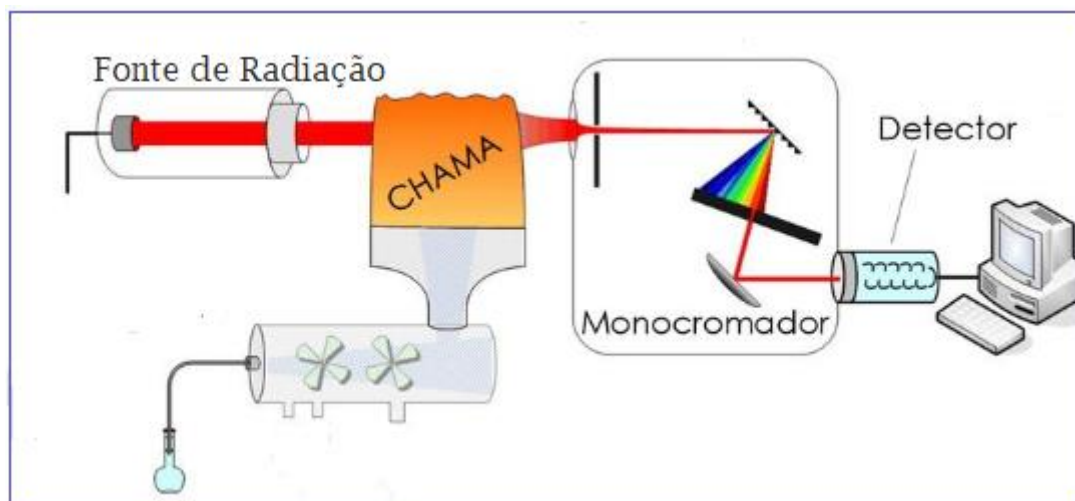


Figura 2. Configuração de um espectrômetro de absorção atômica de feixe único com atomizador de chama.³⁷

Na espectrometria de absorção atômica, a fonte de radiação ou fonte de linha como é chamada, emite apenas a radiação específica para cada analito, o que torna a técnica altamente seletiva e específica, mas monoelementar.³⁸ Uma das fontes de radiação mais empregadas em AAS é a lâmpada de cátodo oco, constituída de um ânodo de tungstênio e de um cátodo revestido com o próprio elemento de interesse, contendo um gás inerte no seu interior, argônio ou neônio.³⁵ Uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, o que provoca a ionização do gás de enchimento. Os íons formados são atraídos e acelerados em direção ao cátodo, colidindo violentamente com as paredes e arrancando os átomos contidos no interior do cátodo. Alguns dos átomos metálicos removidos do cátodo recebem energia suficiente para que sejam excitados e quando retornam ao seu estado fundamental emitem seus comprimentos de onda característicos.^{35,36}

Para realizar a medida de absorvância de espécies atômicas, é necessário que ocorra atomização da amostra, ou seja, a conversão em átomos e íons gasosos. Para isso, são necessários dispositivos de atomização que podem ser de dois tipos, são eles: atomizadores contínuos e atomizadores discretos. Dentre os atomizadores contínuos,

destacam-se as chama, já os atomizadores discretos são considerados os eletrotérmicos.³⁵

Os espectrômetros que utilizam chama como atomizador normalmente são constituídos de um sistema nebulizador-queimador por mistura prévia, onde são misturados os gases combustível, oxidante e a amostra. A introdução da amostra é realizada através da aspiração da solução para dentro de um nebulizador pneumático pelo fluxo rápido do gás oxidante. O líquido se dispersa como uma fina névoa que é direcionada em alta velocidade sobre uma pérola de vidro, onde as gotículas se dispersam em partículas ainda menores. A névoa, o combustível e o oxidante fluem pelos defletores, que promovem a homogeneização e evitam a passagem de gotículas maiores.³⁹ Cerca de 5% da solução que foi aspirada chega até a chama, onde ocorre a vaporização e atomização da amostra, o restante da solução é drenada para o recipiente de descarte.³⁶ A eficiência e a reprodutibilidade na atomização podem influenciar a sensibilidade, precisão e exatidão do método.³⁵ É importante ressaltar que a atomização é uma etapa crítica em espectrometria atômica, principalmente para amostras com alto teor orgânico e que não passaram por um pré-tratamento. Problemas como a instabilidade da chama e relacionados à nebulização e ao transporte são ocasionados devido à introdução direta dessas amostras.^{4,11} Porém essa questão pode ser solucionada através do preparo apropriado da amostra. No entanto, não há trabalhos publicados para determinação de metais em nafta utilizando a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

Já nos atomizadores eletrotérmicos, volumes discretos de amostra são introduzidos, normalmente 10-50 μL . Como toda a alíquota introduzida é atomizada em um curto intervalo de tempo, geralmente 1s, é gerado um sinal dependente do tempo, cuja área (absorvância integrada) é proporcional à massa de analito na solução medida³⁶ e como consequência ocorre um aumento da sensibilidade.³⁵ Logo, a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (G FAAS) ou espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET AAS) tem sido bastante utilizada na determinação de metais em nafta nos últimos anos.^{28,29,31} Nesta técnica, a amostra é introduzida em um tubo de grafite por um orifício central, logo abaixo deste orifício está localizada a plataforma de L'vov que é empregada para retardar a atomização do analito, já que o tubo aquece rapidamente, a plataforma evita o contato direto da amostra com o tubo e, dessa forma, resultados mais reprodutíveis são obtidos. Nas extremidades do tubo estão os contatos elétricos mantidos sob refrigeração, uma

corrente interna do gás de purga flui e sai pelo orifício central, assim como o fluxo de gás externo que protege o tubo de danos causados pela alta temperatura.³⁵

2.5.2 Espectrometria de emissão óptica

A espectrometria de emissão óptica é amplamente utilizada em análises qualitativas e quantitativas, uma técnica onde a maioria dos elementos pode ser excitada e emitir radiação em comprimento de onda característicos.⁴⁰ A técnica é baseada na emissão espontânea de fótons a partir de átomos e íons excitados em um plasma, geralmente de argônio, produzido por uma descarga de rádio frequência (RF) e mantido por um campo eletromagnético.⁴¹ O plasma é formado na extremidade de três tubos de quartzo concêntricos; esse conjunto de tubos é denominado tocha. O aerossol da amostra é transportado através de um fluxo de argônio pelo tubo interno até o plasma. No tubo intermediário circula o fluxo de gás auxiliar (normalmente argônio), enquanto no tubo externo passa o argônio que forma o plasma e serve para resfriamento da tocha. A tocha é circundada por uma bobina, que por sua vez, é conectada a um gerador de radiofrequência (RF), este fornece energia para a bobina, criando uma corrente alternada de alta frequência e que induz um campo eletromagnético. Com o gás argônio fluindo pela tocha, uma descarga de alta tensão, chamada de faísca de Tesla, é aplicada, ionizando uma fração dos átomos de argônio gerando íons e elétrons que são acelerados e colidem com outros átomos de argônio. Essa movimentação na tocha gera uma enorme quantidade de calor, que pode chegar até 10.000K e é chamada de plasma acoplado indutivamente (ICP, do inglês *Inductively Coupled Plasma*).⁴²

O sinal de emissão do ICP pode ser observado por meio de duas configurações: umas delas é a visualização radial e a outra, é axial. No modo radial, a zona analítica é observada na lateral (perpendicularmente à posição do plasma). Esse modo de leitura permite determinações com menos ruídos, resultando em uma melhor precisão, e uma maior faixa linear, devido ao fato de o caminho óptico ser mais estreito, reduzindo o efeito de auto-absorção. Entretanto a limitação dessa orientação está na sensibilidade. No modo axial, o sinal é observado no final do plasma, ou seja, ao longo de sua orientação. Desse modo, o caminho de visualização é mais longo, ocasionando melhora na sensibilidade e nos limites de detecção. No entanto, pode ocorrer um aumento de interferências espectrais e de matriz, além da auto-absorção, o que leva à redução da faixa linear.⁴¹

O ICP foi desenvolvido para espectrometria de emissão óptica (OES) por Wendt e Fassel em 1960, sendo considerado a fonte mais popular não só para OES, mas também uma excelente fonte de íons para espectrometria de massas (MS). Na técnica de ICP OES tanto espécies atômicas, como iônicas no estado excitado podem sofrer relaxação para o estado fundamental por meio da emissão de um fóton, que tem energias características e que são determinadas pelo nível de energia quantizada para cada átomo ou íon. Sendo assim, o comprimento de onda dos fótons emitidos é usado para identificar os elementos.⁴¹ No entanto, na técnica de ICP-MS a alta temperatura do plasma atomiza e ioniza a amostra, gerando íons que são focalizados e orientados ao analisador de massa quadrupolo, que por sua vez separa os íons de acordo com sua razão massa-carga (m/z) e que posteriormente são medidos no detector.⁴²

A alta estabilidade, a baixa intensidade de emissão de fundo, a capacidade multielementar simultânea são algumas das vantagens do ICP OES. A temperatura elevada, o ambiente inerte do plasma, tornam esta técnica menos suscetível a interferências químicas.⁴¹ No entanto, o ICP apresenta algumas desvantagens, como na introdução de amostras com alto teor de carbono e misturas com solventes orgânicos no plasma.⁴¹ Essas amostras podem gerar formação de depósitos de carbono na tocha, a desestabilização do plasma ou até mesmo a sua extinção.⁴³ Este problema pode ser minimizado através da introdução de um fluxo de oxigênio misturado ao argônio no plasma. Entretanto, é requerido nebulizador especial, sistemas de dessolvatação, além da otimização das vazões dos gases,²⁷ o que torna a técnica ainda mais cara, uma vez que seu custo, tanto de aquisição como de operação, já é relativamente elevado.⁴² O ICP é amplamente empregado na determinação de elementos traço em derivados de petróleo,⁴ porém em amostras de nafta, há poucos trabalhos publicados.³⁴

2.5.3 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) surgiu na década de 1990 para superar as dificuldades e limitações encontradas na técnica convencional de AAS.³⁸ Dentre as limitações da técnica de AAS, a mais frequente é a determinação de um analito por vez, o que torna a técnica demorada, principalmente se muitos elementos forem determinados em várias amostras. A necessidade de uma lâmpada para cada analito é um problema frequente, entretanto, a restrição de informações espectrais é a maior limitação da espectrometria de absorção

atômica com fonte de linha (LS AAS), devido ao intervalo estreito, que corresponde à largura da linha atômica, sendo necessário a utilização de mais uma lâmpada, como a de deutério, para correção de fundo e para minimizar as interferências.³⁸

A fonte contínua para AAS nunca foi esquecida, na década de 90, o grupo do Becker-Ross tornou a técnica promissora. Vários projetos foram investigados e finalmente em 1996 um novo conceito de espectrômetro foi proposto. A nova configuração consistia em uma lâmpada de arco curto de xenônio, operando em modo *hot-spot*, um monocromador duplo, constituído de um prisma e uma rede *echelle* responsável pela alta resolução e ainda, um detector de arranjo linear de dispositivos com carga acoplada (CCD), como mostra o esquema da figura 3. Entretanto, o primeiro modelo comercial do instrumento foi lançado somente em 2004.⁴⁴

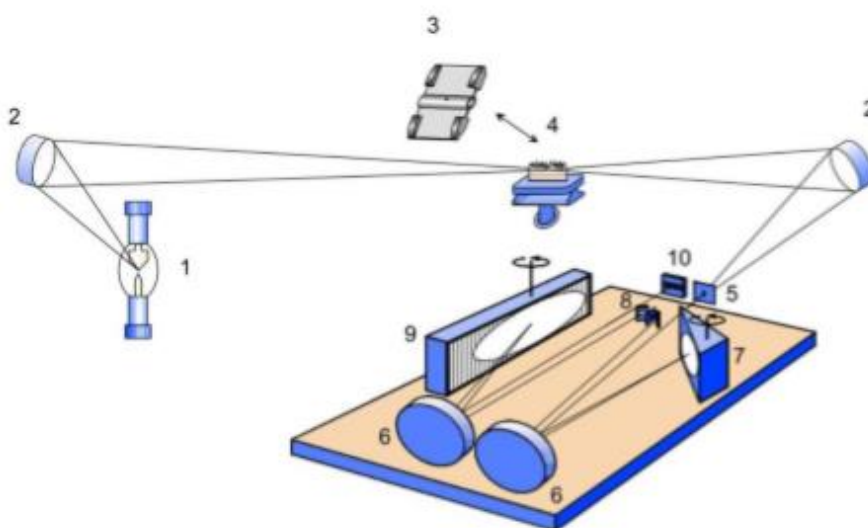


Figura 3. Esquema de configuração básica de um HR- CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos focalizadores; (3) atomizador de forno de grafite; (4) atomizador de chama; (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabólicos; (7) prisma; (8) fenda intermediária ajustável; (9) rede echelle; e (10) detector CCD. (adaptado de Welz, 2005).¹⁰

Uma das principais alterações instrumentais em relação ao AAS convencional foi a substituição da fonte de radiação. O equipamento é equipado com uma única lâmpada de alta intensidade para todos elementos e linhas analíticas, uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão, operando em um modo *hot-spot* e que emite um espectro contínuo entre 190 e 850 nm.³⁸

A radiação emitida pela fonte é focalizada através de dois espelhos elípticos e direcionada ao atomizador. A seguir, o feixe colimado atravessa a fenda de entrada e é direcionado ao sistema de duplo monocromador de alta resolução (*double echelle monochromator* – DEMON) constituído por um prisma e por uma rede *echelle*. O prisma é responsável pela baixa dispersão espectral da radiação, em que uma parte do espectro contínuo passa pela fenda intermediária e é direcionado a rede *echelle*, onde ocorre a alta dispersão da parte estreita do espectro, sendo responsável pela alta resolução. A linha analítica de interesse é selecionada através da rotação do prisma para posições pré-ajustadas, através de motores de passos.¹⁰ Além disso, foi desenvolvido um sistema para estabilização dos comprimentos de onda que utiliza uma lâmpada de neônio, localizada em frente à fenda intermediária, que emite várias linhas estreitas e que são separadas pela rede *echelle*, concluindo que, para cada posição da rede há pelo menos uma linha de Ne que irá chegar ao detector.³⁸

O detector é constituído por um arranjo de dispositivos de carga acoplada (CCD, do inglês, *charge coupled device*) que opera com 588 pixels, sendo que 200 detectores (pixels) independentes e simultâneos são utilizados para propósitos analíticos.⁴⁴ Desse modo, a vizinhança da linha analítica torna-se visível, sendo possível a obtenção de informações de toda região espectral, que eram indisponíveis em equipamentos convencionais,⁴⁵ além de permitir a obtenção de um espectro tridimensional da absorvância em função do tempo e do comprimento de onda. Outro recurso é a seleção do número de pixels, já que cada pixel faz sua própria medição e cálculo da absorvância, funcionando como um detector independente.⁴⁴ Normalmente, de 1 a 5 pixels são usados para medir a absorção atômica, os demais podem ser selecionados para correção das flutuações de intensidade da lâmpada, através da utilização do sistema de feixe duplo simultâneo.³⁸

O equipamento é controlado por um software que realiza o processamento dos dados pós-leitura, além de corrigir automaticamente os eventos contínuos,³⁸ que incluem qualquer absorção de fundo que seja contínua dentro da janela espectral. Isso significa que o sinal obtido já está corrigido e o nível de ruído é extremamente baixo, como consequência, melhores limites de detecção, limites quantificação e precisão são alcançados. No entanto, se ocorrer sobreposição direta ou parcial da absorção de concomitantes com a linha do analito, o software oferece a correção de fundo com algoritmo de mínimos quadrados (LSBC), usando espectros de referência,⁴⁴ ou seja, é uma alternativa em que o espectro da chama sem analito ou da matriz da amostra é

subtraído do espectro de determinada amostra, resultando no espectro somente do sinal atômico.³⁸

A possibilidade de realizar medidas multielementares em sequência ou simultânea, mesmo que, com velocidade inferior à da espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), permite que a técnica de HR-CS AAS seja uma alternativa viável e de custo relativamente baixo. Muitos trabalhos utilizando HR-CS AAS foram desenvolvidos para determinação de elementos traço em derivados de petróleo, principalmente em gasolina,^{7,8,46} mas para amostras de nafta ainda não há publicações.

2.6 Métodos de preparo de amostra para determinação de elementos traço em nafta

O pré-tratamento de amostras é uma etapa fundamental e provavelmente a mais crítica na determinação de metais em diferentes amostras, sobretudo em petróleo e seus derivados. Nesta etapa, a possibilidade de erros é maior, elevado tempo é consumido no preparo, além dos custos de análise.¹¹ Logo, a escolha do método a ser utilizado, assim como, sua compatibilidade com a técnica, a faixa de concentração do analito e o tipo de matriz são as principais preocupações que antecedem a análise.⁴⁷ Diferentes métodos para o preparo de amostras de nafta são relatados na literatura e serão abordados neste tópico, tais como: digestão ácida, análise direta, diluição com solventes, sistemas emulsionados (microemulsões e emulsões), extração/pré-concentração do analito.

2.6.1 Digestão ácida

As baixas concentrações de espécies inorgânicas e a complexidade da matriz em amostras de petróleo e derivados requerem estratégias analíticas que contornem as limitações de suas análises. Normalmente, é necessário converter a matriz da amostra em uma forma mais adequada ou eliminar completamente a matriz para tornar possível a determinação do analito.⁴⁸ O método tradicional empregado para esse fim é a decomposição, e a seleção da metodologia a ser utilizada deve estar de acordo com o tipo de amostra, com os elementos que serão determinados e a técnica analítica empregada.⁴⁹ Decomposição por combustão e por via úmida são os métodos mais utilizados no preparo de derivados de petróleo.⁴

Nos métodos de combustão em sistema aberto, uma amostra sofre decomposição através do aquecimento em forno mufla na presença de oxigênio, a fim de oxidar e remover seus constituintes orgânicos.⁴⁸ É um método simples, no entanto apresenta algumas desvantagens como perda de elementos voláteis e maior risco de contaminação.⁴⁸ Este método tem sido mais utilizado para decomposição de amostras que contém alto teor de carbono,⁵⁰ como frações mais pesadas do petróleo. Os métodos de combustão em sistemas fechados em frasco de oxigênio realizam a combustão em um recipiente selado contendo oxigênio e os produtos da reação são absorvidos por solventes adequados; logo após o frasco de reação é aberto e a solução resultante contendo os analitos é removida e diluída para análise.⁵¹ A bomba de combustão de oxigênio é um método de sistema fechado clássico usado na digestão de petróleo. Neste sistema, um fio de platina é colocado em contato com a amostra e conectado a dois eletrodos, o sistema é pressurizado com oxigênio a 20 – 30 atm,⁵⁰ a ignição é realizada pela corrente elétrica que aquece o fio de Pt e inicia a combustão.⁵²

A decomposição por via úmida é um dos métodos mais utilizados, que tem como objetivo a transformação de matrizes complexas em soluções mais simples na presença de ácidos e oxidantes. Os procedimentos podem ocorrer em sistemas abertos ou fechados a alta pressão e utilizando aquecimento térmico ou por microondas.⁴⁸ A decomposição em sistema aberto envolve fontes de aquecimento convencionais (queimador Bunsen, placa de aquecimento) ou em bloco digestor aberto, entretanto esses sistemas apresentam desvantagens, como riscos de contaminação,⁵¹ perda de espécies voláteis, longo tempo de decomposição, alto consumo de ácidos, além da reduzida eficiência devido às baixas temperaturas²⁷ (que dependem da T de ebulição do ácido).⁵¹ Em sistemas fechados, a decomposição assistida por microondas tem sido utilizada na decomposição de petróleo,⁵⁰ de modo que altas temperaturas podem ser alcançadas a pressões relativamente baixas.⁵¹ Além do aumento da eficiência e redução no tempo de digestão, o risco de contaminação das amostras e perda de analitos são minimizados.²⁷

Não há relato de trabalhos na literatura que tenham utilizado decomposição como preparo de amostras em nafta, entretanto esse método era tradicional na mineralização de amostras orgânicas como derivados de petróleo.^{53,54} Quando comparado a outras metodologias, a decomposição apresenta desvantagens em relação ao longo tempo requerido, baixa frequência analítica, riscos de perdas de elementos voláteis e contaminação.

2.6.2 Análise direta

A introdução direta de combustíveis apresenta alguns inconvenientes, tais como: volatilidade, inflamabilidade e imiscibilidade com a água, ou ainda pode acarretar maiores problemas dependendo da técnica a ser empregada na determinação: i) em F AAS, a chama pode se tornar rica em combustível e com isso causar a instabilidade desta; ii) em G FAAS, a dificuldade ocorre na introdução da amostra, devido à baixa viscosidade e tensão superficial dos combustíveis,¹¹ gerando problemas de reprodutibilidade e precisão nos resultados; iii) em ICP, o alto teor de orgânicos pode afetar as características do plasma, de modo que, a combustão incompleta de carbono no plasma pode causar depósitos de fuligem, afetar a sua estabilidade e causar sua extinção.¹¹ A utilização de um fluxo de gás auxiliar e/ou fluxo de oxigênio pode ajudar a manter o plasma estável e ainda reduzir a deposição de carbono na tocha, no entanto é necessária a otimização de parâmetros, como as vazões dos gases e ainda a aquisição de um sistema especial de nebulização, conectores e etc.^{27,43} Outros problemas como a complexidade da matriz, assim como a necessidade de utilizar padrões orgânicos, devido à amostra ser imiscível com a água, também são relatados em todas as técnicas.¹¹

Há poucos trabalhos que envolvem análise direta de nafta. Rebouças *et al*²⁸ fez a comparação da análise direta com o procedimento de microemulsão para determinação de metais em nafta em GF AAS. O procedimento baseado na análise direta mostrou menor risco a contaminação, uma vez que nenhum reagente foi adicionado e baixos limites de detecção foram obtidos, devido à amostra não ter sido diluída. Por outro lado, foi constatado que o procedimento de microemulsão apresenta maior estabilidade dos padrões/amostras. Por fim, os autores concluíram que a análise direta de amostras de nafta não deve ser aplicada, devido às perdas por evaporação da amostra e instabilidade dos padrões metálicos em xileno. Resultados precisos são obtidos somente se os padrões forem analisados logo após o preparo, porque depois de 40-60 min ocorre decaimento do sinal. No entanto no procedimento de microemulsão este fato não ocorre, devido a estabilidade de pelo menos 6 h da solução padrão, na qual não ocorre variação significativa em sensibilidade e precisão.²⁸

2.6.3 Diluição com solventes orgânicos

A diluição com solventes é um método simples e rápido, no entanto apresenta alguns problemas relacionados a: (i) baixa estabilidade dos analitos após a diluição, devido a possível adsorção nas paredes do recipiente; (ii) concentração do analito pode aumentar devido a evaporação do solvente, levando a uma baixa reprodutibilidade; (iii) necessidade de se utilizar padrões orgânicos na calibração, que normalmente são caros; e (iv) toxicidade dos solventes orgânicos utilizados no processo.¹¹

Os solventes mais utilizados no método de diluição são: xileno, isobutilmetilcetona, octano, 2-propanol e tolueno¹¹. Recentemente foi utilizado isooctano como diluente para determinação de silício em amostras de nafta por ICP OES.³⁴

2.6.4 Sistemas Emulsionados

Dispersões são sistemas polifásicos, no qual uma fase dispersa (na forma de gotículas, partículas ou gás) fica dentro de outra (fase contínua). Existem vários tipos de sistemas dispersos, que recebem nomes diferentes, dependendo do estado físico. Quando dois líquidos imiscíveis são colocados em um recipiente e agitados, ambas as fases tendem a se dispersar uma pela outra através da formação de gotículas, esta dispersão é chamada de emulsão. Dependendo do tamanho dessas gotículas, da estabilidade termodinâmica, de aspectos microscópicos e macroscópicos, esse sistema pode ser classificado em microemulsão ou emulsão.¹⁶

2.6.4.1 Emulsão

Emulsão é um sistema de aparência leitosa que consiste em gotículas com tamanhos que variam entre 0,5 e 50 μm .¹⁶ As emulsões podem ser de dois tipos: óleo em água (O/A), onde gotículas de óleo estão dispersas em água (fase contínua) e água em óleo (A/O), onde gotículas de água estão dispersas em óleo (fase contínua),¹⁴ como pode ser observado na figura 4.

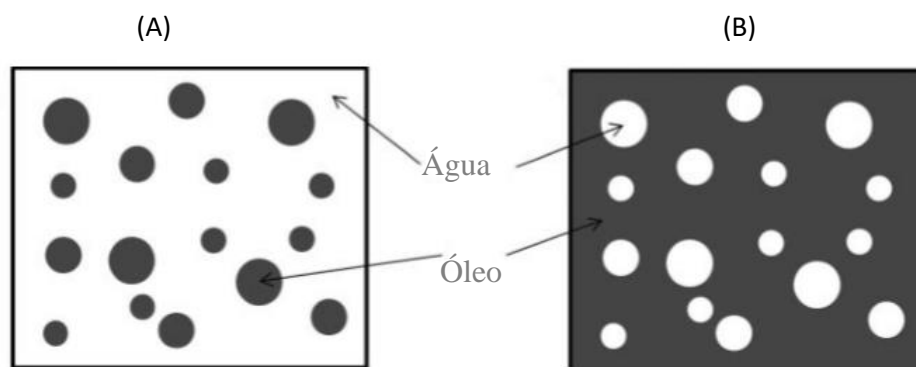


Figura 4. Representação esquemática dos tipos de emulsão: a) (O/A), onde gotículas de óleo estão dispersas em água (fase contínua) e b) (A/O), onde gotículas de água estão dispersas em óleo (fase contínua). Adaptada de VALASQUES, 2017¹⁶

As emulsões são termodinamicamente instáveis, não se formam espontaneamente, o que torna necessário agitação manual ou mecânica, além disso, tendem à separação de fases dos seus componentes imiscíveis ao longo do tempo.^{14,16} Portanto, no momento que a agitação é cessada, as gotículas podem coalescer e ocorrer a separação dos dois líquidos novamente. Para aumentar a estabilidade da emulsão é preciso adicionar um surfactante ou tensoativo, pois este forma barreiras físicas que protegem a gota da coalescência, além de reduzir a tensão superficial entre a água e o óleo.¹⁶

Os surfactantes são substâncias orgânicas que possuem uma região apolar hidrofóbica e uma região polar hidrofílica na mesma molécula. Um surfactante normalmente tem a estrutura R-X, onde R é uma cadeia linear de hidrocarbonetos e X é o grupo polar. Os surfactantes podem ser classificados quanto a natureza do grupo X em 4 categorias, são eles: não-iônicos, catiônicos, aniônicos e anfóteros. A escolha do surfactante adequado, que promova a formação da emulsão facilmente e garanta a sua estabilidade, depende de alguns fatores, tais como, o Balanço Hidrofílico Lipofílico (HLB), solubilidade, entre outros. Para o cálculo do HLB são consideradas as características hidrofílicas e lipofílicas da molécula, como a massa molar da parte hidrofílica do surfactante e a massa molar total da molécula.¹⁶

2.6.4.2 Microemulsão

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, opticamente transparentes e isotrópicas, constituídas normalmente de quatro componentes, uma fase

polar, uma apolar e outra em que o surfactante está combinado com um co-surfactante.¹⁴ O uso do co-surfactante possibilita a redução da incompatibilidade entre o óleo e a água, permitindo a redução da tensão interfacial,⁵⁵ necessária para a formação e estabilidade das microemulsões, além de impedir o aumento da viscosidade, provocada pelo surfactante e influenciar na solubilidade das fases aquosa e oleosa. Os mais utilizados são álcoois e glicóis, que apresentam entre 2 – 10 átomos de carbono, dentre eles: *n*-propanol,³² *n*-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-butanol, *n*-pentanol e *n*-hexanol.⁵⁶

Estudos demonstraram que microemulsões podem ser preparadas sem a presença de surfactantes, sendo denominadas *surfactante-free microemulsion* (SFME). As SFMEs também são formadas por dois líquidos imiscíveis, normalmente uma fase água e a outra óleo e um solvente completamente ou parcialmente miscível com ambas as fases, representando desse modo, a substância anfifílica,⁵⁷ sendo este normalmente o próprio co-surfactante. O comportamento desse sistema é semelhante ao observado em uma microemulsão a base de surfactante,⁵⁸ além de possibilitar redução no tempo de preparo e no número de reagentes a ser adicionado.

O tamanho das gotículas nas microemulsões varia entre 0,01 e 0,10 μm ¹⁶ e estas podem ser classificadas como: i) (O/A) uma solução aquosa de um surfactante na qual é solubilizado um óleo; ii) (A/O) uma solução oleosa de um surfactante na qual é solubilizada a água; iii) (ME bicontínua) sistema que apresenta uma transição contínua entre solução aquosa e solução oleosa do surfactante.⁵⁶

O uso de sistemas emulsionados apresenta muitas vantagens, tais como, a possibilidade de um tratamento alternativo a amostras com alto teor orgânico, reduzindo o tempo de preparo, que geralmente é elevado para esse tipo de amostra, principalmente quando método de digestão é utilizado. A estabilidade dos analitos em solução e análise mais eficiente, evitando perdas por precipitação ou volatilização e ainda a possibilidade de utilizar padrões aquosos na calibração são outras vantagens desse método.¹⁶ Na literatura são encontrados poucos trabalhos que empregaram a emulsão,²⁹ no entanto, a microemulsão^{28,31,32} está sendo bastante utilizada como método de preparo de amostras para determinação de metais em nafta.

2.6.5 Métodos de extração/pré-concentração

A extração é um processo que envolve a transferência e distribuição de um ou mais componentes em duas fases imiscíveis. Os métodos de extração são classificados

de acordo com a fase na qual o analito será transferido, são elas fase líquida, sólida, gasosa e supercrítica. Para melhor descrição, geralmente são especificadas as duas fases em que o analito será distribuído, como por exemplo, extração líquido-líquido ou sólido-líquido. Os métodos de extração podem ainda ser classificados de acordo com os mecanismos envolvidos no processo de separação, no caso da microextração em fase líquida com fibra oca, extração acelerada de solvente, extração supramolecular a base de solvente e microextração dispersivo líquido-líquido. Todos os métodos citados realizam a extração por meio de um solvente.⁵⁹

Na extração líquido-líquido (LLE), ambas as fases são líquidas e imiscíveis, geralmente uma fase é aquosa, enquanto a outra é um solvente orgânico. Este método é utilizado para extrair os metais dissolvidos em água. Uma extração pode ser realizada se o analito tiver solubilidade favorável com o solvente orgânico. Entretanto, as espécies iônicas são insolúveis em solventes orgânicos. Desse modo, é necessário a formação de complexos metálicos, visto que, complexos formados por metais e agentes quelantes são solúveis em solventes orgânicos. O agente quelante e o solvente são adicionados à amostra aquosa e a mistura é agitada. Logo, o agente quelante realiza a complexação dos metais, permitindo a sua separação da matriz aquosa. Os agentes quelantes mais utilizados são ditiocarbamato de pirrolidina de amônia (APDC) e 8-hidroxiquinona e o solvente mais usado é a metilisobutilcetona (MIBK).⁴⁷

Extração em fase sólida (SPE) envolve a partição entre uma fase líquida (matriz da amostra) e uma fase sólida (sorvente). A SPE é um método que permite a pré-concentração de íons metálicos da solução por sorção em um adsorvente sólido. A amostra passa por uma coluna, cartucho, tubo ou disco contendo um adsorvente que retém os analitos, logo após esses analitos serão recuperados através da eluição com um solvente apropriado.^{49,60}

Trabalhos recentes de Cassella *et al.* destacam duas extrações em líquidos imiscíveis, que são a extração induzida por quebra de emulsão⁶¹ e por quebra de microemulsão.¹⁸ O método de extração induzida por quebra de emulsão está baseado na emulsificação da amostra de origem orgânica, como óleos e combustíveis, o que aumenta a área de contato entre as fases devido à formação de gotículas que facilitam a transferência do analito para a fase aquosa.

2.6.5.1 Extração Induzida por Quebra de Emulsão (EIEB)

A desestabilização de uma emulsão acaba resultando na separação dos seus componentes e como consequência na formação de duas fases; essa desestabilização é denominada quebra de emulsão.¹⁶ Muitos mecanismos podem contribuir para que a emulsão se torne instável, dentre eles destacam-se: formação de creme (*creaming*), floculação e coalescência, como pode ser observado na figura 5. Na etapa de *creaming* ocorre separação da emulsão por influência da gravidade, dependendo da densidade entre a fase dispersa e a dispersante, enquanto a floculação ocorre no filme interfacial e gotas individualmente são mantidas, no entanto, na coalescência ocorre o processo de separação onde gotículas se unem para formar gotículas maiores que posteriormente serão separadas.¹⁵ Para se obter uma emulsão estável é necessário diminuir a velocidade de *creaming*, reduzindo o tamanho da gota e as diferenças de densidades da fase interna e contínua.¹⁶ Além do tipo de surfactante, da viscosidade da emulsão formada, do peso específico e concentração das fases e da quantidade de agitação.¹⁵

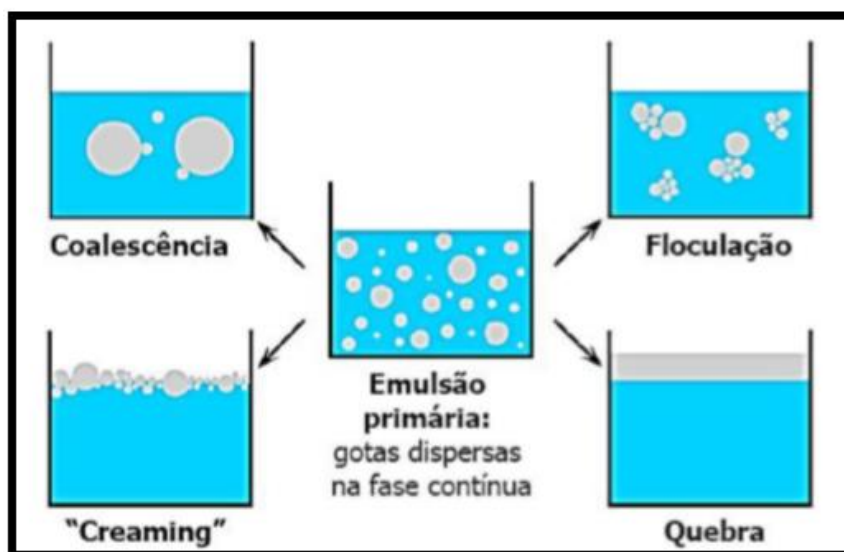


Figura 5. Esquema para ilustrar os mecanismos de desestabilização de uma emulsão.⁶²

Quando a quebra de emulsão é desejada, a centrifugação e a temperatura geralmente são os recursos mais simples e mais utilizados para esse fim. Sendo que a temperatura em que ocorrerá a separação dependerá da composição da emulsão. A EIEB apresenta vantagens quando aplicada a amostras com alto teor orgânico, como simplicidade, transferência dos analitos de uma fase complexa para uma fase aquosa mais fácil de ser analisada, o que possibilita o uso de padrões aquosos e que são de

baixo custo, além de evitar etapas como o método de digestão que demandam muito tempo.¹⁶

Cassella *et al.* e outros grupos desenvolveram o método de EIEB para muitos derivados de petróleo, tais como, óleo diesel,^{17,61,63} óleo mineral,^{12,64} óleo lubrificante,^{65,66} gasolina,^{7,67} biodiesel.^{68,69} Porém, não existem relatos na literatura do desenvolvimento de EIEB para determinar metais em amostras de nafta.

2.6.5.2 Extração Induzida por Quebra de Microemulsão (EIMB)

As microemulsões existem em equilíbrio com excesso de óleo, excesso de água ou ambos. Winsor⁷⁰ classificou esses diferentes sistemas em quatro tipos. i) Quando a microemulsão (O/A) está em equilíbrio com o excesso de óleo, é conhecida como Winsor I. ii) Quando a microemulsão (A/O) está em equilíbrio com o excesso de água é denominada Winsor II. iii) Quando uma microemulsão bicontínua mantém o equilíbrio com óleo e água, onde ambas as dispersões (A/O) e (O/A) permanecem simultaneamente presentes, é chamada Winsor III. iv) Quando um sistema de microemulsão não está em equilíbrio com óleo ou água, ou seja, uma mistura homogênea de fase única, é chamada de Winsor IV.^{71,72}

As propriedades do sistema surfactante-óleo-água e a formação de microemulsões, são muito sensíveis a pequenas variações nas quantidades das substâncias presentes no sistema, que são normalmente chamadas de variáveis de composição, expressas como fração de peso ou volume, porcentagem ou proporção. Desse modo, alterar a composição desse sistema pode modificar o comportamento das fases. Em muitos casos, a diluição pela água ou pelo óleo pode resultar no aparecimento ou desaparecimento de uma microemulsão e conseqüentemente na sua desestabilização.⁵⁵ Para contornar essa situação, pode-se construir um diagrama de fases ternário ou de três componentes que tem a forma de um triângulo equilátero, na qual cada aresta representa um componente e internamente é preenchido de pequenos triângulos para fornecer a localização precisa da composição de um sistema. Através do diagrama de fases é possível limitar a região de miscibilidade dos três componentes, visto que, em um sistema surfactante-óleo-água, o óleo e a água são imiscíveis, produzindo um sistema binário, logo a adição do surfactante torna o sistema monofásico, devido a solubilidade com ambos A/O e a mudança de uma região monofásica para uma bifásica pode promover a separação das fases.⁷²

A desestabilização de uma microemulsão pode ocorrer por diluição em meio aquoso, ocasionando a separação de fases. Esta pode ser justificada pela maior solubilidade do surfactante em solventes polares.¹⁶ Da mesma forma, as microemulsões (O/A) estabilizadas com surfactantes iônicos não podem ser diluídas com água para que não ocorra a formação de duas fases.⁷¹

A diluição com água induz a quebra da microemulsão e como consequência ocorre a separação de seus componentes. A EIMB apresenta as mesmas vantagens do método de EIEB citadas anteriormente, dentre elas destacam-se a transferência dos analitos de uma fase orgânica mais complexa, para uma fase aquosa mais fácil de analisar em técnicas de AAS, além da pré-concentração no extrato, o que melhora os limites de detecção e a possibilidade de utilizar padrões aquosos na calibração, o que reduz o custo. Entretanto, a EIMB é mais simples e rápida que a EIEB, pois não é necessário energia adicional para induzir a quebra; uma simples adição de água e rápida agitação é suficiente para desestabilizar a microemulsão.

A EIMB é um método recente, proposto em 2017 por Vicentino *et al.* para determinação de Hg em gasolina brasileira usando a técnica de CV-AAS.¹⁸ Recentemente esse método tem sido aplicado por Vinhal *et al.* para determinação de outros metais neste mesmo tipo de amostra por diferentes técnicas, GF AAS⁷³ e F AAS⁷⁴, assim como a determinação em amostras de gasolina espanhola utilizando ICP-MS por Vicentino *et al.*⁷⁵ e a determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina utilizando o método EIMB combinado à SPE utilizando a técnica de EDXRF relatada por Meira *et al.*⁷⁶ Até a presente data, não foram realizados estudos de extração dos metais em amostras de nafta, o que justifica o desenvolvimento do método EIMB para esta amostra.

3. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de um método analítico rápido, sensível, exato, de baixo custo e que seja aplicado na análise de rotina para a determinação sequencial de elementos traço em nafta, utilizando sistemas de extração/pré-concentração dos analitos como método de preparo de amostra. Os elementos que foram investigados são aqueles relacionados a problemas de corrosão nos equipamentos de refino ou no motor dos veículos (Fe, Ni, Pb), por serem venenos de catalisadores no processo catalítico (Cu, Fe, Pb), por catalisar as reações de oxidação (Cu, Fe) e ainda, possíveis contaminantes ambientais (Pb). Como técnica de detecção foi utilizada a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com chama (HR-CS F AAS).

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Investigar o procedimento de preparo de amostra através da EIMB para determinação de Pb, Ni, Fe e Cu em nafta por HR-CS F AAS;
- Investigar a possibilidade de utilização de soluções padrão em meio inorgânico para calibração, bem como as formas de calibração;
- Otimizar os parâmetros instrumentais do equipamento, como altura do queimador, composição da chama, número de pixels, bem como estabelecer os parâmetros de mérito, tais como Limite de detecção (LD), Limite de quantificação (LQ), Concentração característica (C_0);
- Avaliar a exatidão do método desenvolvido através de testes de recuperação e comparação com outras técnicas analíticas;
- Aplicar o método desenvolvido na determinação de Pb, Ni, Fe e Cu em amostras de nafta.

4. Parte Experimental

4.1 Instrumentação

A determinação de Pb, Ni, Fe e Cu em amostras de nafta foi realizada utilizando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução de fonte contínua e chama, modelo CONTRAA 300 (Analytik Jena AG, Alemanha). Uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W operando no modo *hot-spot*, caracterizada pela emissão de uma radiação em uma faixa contínua de 190 a 900 nm foi usada como fonte de radiação. O monocromador duplo DEMON compreendendo um prisma e uma rede *echelle* e o sistema de detecção consistindo em um dispositivo de carga acoplada (CCD) com 588 pixels foram responsáveis pela alta resolução da instrumentação.

As determinações foram realizadas em chama ar-acetileno, na qual o oxidante foi o ar, oriundo de um compressor odontológico, isento de óleo, da marca Fiac (Maringá, PR), com uma vazão de 470 L min⁻¹, o combustível utilizado foi o acetileno 2.8 AA com > 99% (v/v) de pureza da White Martins (São Paulo, Brasil) e o queimador usado foi o de 50 mm.

A otimização das condições experimentais do espectrômetro para análise sequencial foi realizada com a fase extraída de uma microemulsão enriquecida com padrão inorgânico de cada analito na concentração de 2,15 mg L⁻¹ de Pb e Fe e 1,07 mg L⁻¹ de Ni e Cu, respectivamente e preparada com uma amostra de nafta livre de analitos. As condições da chama e a altura do queimador foram otimizadas automaticamente pelo *software*, levando em consideração a máxima absorvância como critério. O número de pixels também foi otimizado de 1 a 7 e parâmetros como sensibilidade e limite de detecção foram considerados na escolha do número de pixels mais adequados. Os comprimentos de onda dos analitos, bem como os parâmetros instrumentais otimizados são mostrados na Tabela III.

Tabela III. Parâmetros instrumentais para determinação de Pb, Ni, Fe e Cu por HR-CS F AAS

| Analito | Comprimento de onda *(nm) | No. Pixels | Altura de observação (mm) | Vazão de C ₂ H ₂ (L min ⁻¹) |
|---------|---------------------------|------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Pb | 217,000 | 3 | 7 | 45 |
| Ni | 232,003 | 3 | 14 | 40 |
| Fe | 248,327 | 3 | 12 | 40 |
| Cu | 324,754 | 3 | 6 | 45 |

* linhas principais

Foi utilizado um sistema de injeção em fluxo (SFS6 - Analytik Jena AG, Alemanha), ao empregar esta válvula, um sinal transiente foi obtido e a área fornecida foi usada como sinal analítico para cada analito. A taxa de aspiração foi de aproximadamente 6 mL min⁻¹. O tempo de injeção e tempo de preenchimento do capilar foram de 2 e 3 s, respectivamente e o tempo de integração foi de 13 s, para cada analito, desse modo o volume total de injeção foi de 2,7 mL.

Para comparação dos resultados foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), modelo 5110 VDV (Agilent, Califórnia, EUA) em configuração axial. O gás utilizado em todos os compartimentos (plasma e nebulizador) foi o argônio 5.0 com pureza de 99,9999%, (Air Products, São Paulo, Brasil), entretanto como gás auxiliar foi utilizado uma mistura de O₂ e argônio, com pureza de 5.0 (Air Liquid, São Paulo, Brasil). Os parâmetros instrumentais otimizados na determinação são mostrados na tabela IV.

Tabela IV. Parâmetros operacionais para determinação de Pb, Ni, Fe e Cu por ICP OES.

| Condições de operação do ICP OES | |
|----------------------------------------------------|------|
| Potência - RF (kW) | 1 |
| Vazão de gás auxiliar (L min ⁻¹) | 1 |
| Vazão do gás plasma (L min ⁻¹) | 12 |
| Vazão do gás do Nebulizador (L min ⁻¹) | 0,70 |
| Injeção de O ₂ (%) | 5 |
| Rotação da bomba peristáltica (rpm) | 7 |

A técnica de GF AAS também foi utilizada, somente para determinação de ferro. Foi empregado um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), modelo ZEE nit 650P (Analytik Jena AG, Alemanha) equipado com lâmpada de cátodo oco (Heraeus Holding GmbH, Alemanha) como fonte de radiação e lâmpada de deutério para correção de fundo. Linha de ressonância secundária, com comprimento de onda de 252 nm foi utilizada. Na tabela V são apresentados os parâmetros instrumentais utilizados no método.

Tabela V. Parâmetros instrumentais para determinação de Fe por GF AAS

| Parâmetros instrumentais | |
|---------------------------------|-------|
| Comprimento de onda (nm)* | 252,7 |
| Corrente (mA) | 15,0 |
| Fenda(nm) | 0,2 |
| Correção | D2 |
| Modo | Área |
| Tempo de integração (s) | 4 |

* linha secundária.

Para a introdução da amostra foi utilizado um amostrador automático. O gás de purga empregado foi o argônio com pureza de 99,9% (White Martins, São Paulo, Brasil) com vazão de 2,0 L min⁻¹ durante todas as etapas, com exceção da etapa de atomização quando o fluxo de gás foi interrompido. Modificador químico Mg (NO₃)₂ foi utilizado e o volume de injeção de amostra foi de 10 µL. O Programa de aquecimento do forno de grafite está apresentado na tabela VI.

Tabela VI. Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de ferro.

| Etapa | Temperatura (°C) | Rampa (°C/s) | Patamar (s) |
|-------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| Secagem | 80 | 6 | 20 |
| Secagem | 90 | 3 | 20 |
| Secagem | 110 | 5 | 10 |
| Pirólise | 350 | 50 | 20 |
| Pirólise | 1000 | 300 | 10 |
| Atomização | 2400 | 1500 | 4 |
| Limpeza | 2450 | 500 | 4 |

4.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e com água ultrapura obtida a partir de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA), com resistividade específica de 18,2 M Ω cm a 25 °C. Para o preparo das microemulsões foram utilizados *n*-propanol (Synth, Brasil), HNO₃ (Química Moderna, Brasil), óleo mineral (Specsol, Brasil), amostras de nafta (doadas pela empresa DORF KETAL, Nova Santa Rita, Brasil). O ácido nítrico foi purificado por destilação *subboiling* em um destilador de quartzo (Marconi, Brasil).

Uma solução padrão multielementar de Pb, Ni, Fe e Cu utilizada na calibração foi preparada em meio aquoso e acidificada com HNO₃ 7 mol L⁻¹, a partir de diluição das soluções estoque (Specsol, Brasil) de 1000 mg L⁻¹ dos respectivos analitos. Outra solução padrão multielementar dos analitos foi preparada em meio orgânico, a partir de soluções estoque de 1000 mg kg⁻¹ de Pb (Conostan), Ni, Fe e Cu (Specsol, Brasil) e dissolvida em óleo mineral, sendo esta utilizada para fins de comparação com a curva de calibração em meio aquoso e para fortificar as amostras para os testes de recuperação.

4.3 Descontaminação e limpeza do material

Todas as vidrarias e frascos utilizados no preparo e armazenamento de soluções e amostras passaram pelos seguintes processos de limpeza e descontaminação: os materiais foram previamente lavados com detergente Extran® (Merck, Brasil), após foram enxaguados com água corrente e colocados em banho de solução de HNO₃ 1,4

mol L⁻¹ para descontaminação e remoção de impurezas. Após 48 horas, os materiais foram lavados com água ultrapura (Milli-Q) por pelo menos três vezes.

4.4 Procedimento

4.4.1 Preparo da amostra utilizando o método de Extração Induzida por Quebra de Microemulsão (EIMB)

A extração de metais em nafta foi realizada através do método de quebra de microemulsão. A primeira etapa na EIMB é a formação de uma microemulsão. A formulação otimizada da microemulsão foi avaliada através da construção de um diagrama de fases ternário, como será apresentado posteriormente.

A microemulsão utilizada foi do tipo SFME, ou seja, foi preparada sem surfactante, somente com co-surfactante e a composição adotada para o preparo foi de 7 mL de nafta, 3 mL de *n*-propanol, 250 µL de ácido nítrico 7 mol L⁻¹. Todos os componentes foram misturados em um frasco de polietileno de 15 mL e agitados manualmente por 3 minutos. Uma microemulsão estável, transparente e homogênea foi formada. Depois disso, a quebra da microemulsão foi induzida com 300 µL de água ultrapura e o frasco agitado por mais 3 minutos. Assim, duas fases bem definidas foram formadas: (I) fase superior orgânica e (II) fase inferior contendo os analitos extraídos (aproximadamente 3 mL). A fase superior foi removida com uma pipeta de Pasteur e apenas a fase inferior foi introduzida no HR-CS F ASS. A Figura 6 ilustra o processo. Como as amostras de nafta são incolores, algumas gotas de KMnO₄ foram adicionadas à microemulsão para fazer a imagem, a fim de facilitar a demonstração da separação de fases.

O extrato obtido através da EIMB foi analisado também pelas técnicas de ICP OES e por GF AAS.

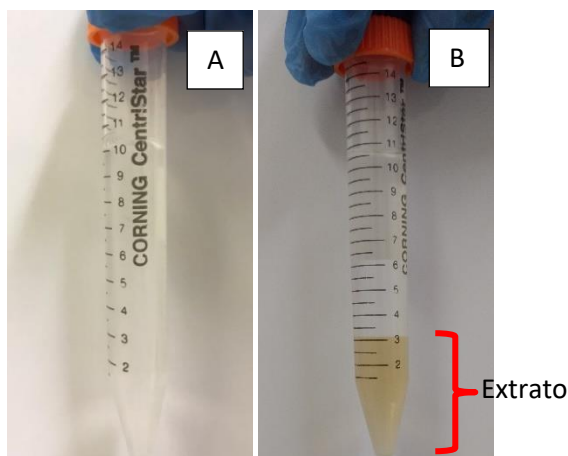


Figura 6. Formação de microemulsão com nafta/propanol/HNO₃ (A) e quebra da microemulsão após adição de água ultrapura e algumas gotas de KMnO₄ (B).

4.4.2 Preparo das soluções analíticas

As curvas analíticas foram preparadas em dois diferentes meios: (i) calibração externa, onde o meio é propanol, HNO₃ e água, simulando o extrato e (ii) calibração por matrização, onde as curvas foram preparadas utilizando a própria amostra, seguido do procedimento EIMB. A amostra utilizada neste procedimento foi uma amostra cujo teor dos analitos estava abaixo do LD, considerada então, livre dos analitos.

Nas curvas de matrização as concentrações de padrões inorgânicos adicionadas foram calculadas para o volume de 7 mL de amostra (volume de amostras utilizado no processo de extração), conforme são demonstradas na tabela VII. Já na calibração externa, a pré-concentração dos analitos no extrato foi considerada, e assim, as concentrações foram multiplicadas por 2,33 (fator de pré-concentração resultante da razão do volume de amostra (7 mL) por volume de extrato (3 mL)).

Tabela VII. Concentrações dos diferentes padrões utilizados para a construção das curvas de calibração.

| Solução padrão | Pb e Fe (mg L ⁻¹) | | Ni e Cu (mg L ⁻¹) | |
|----------------|-------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| | Externa | Matrização | Externa | Matrização |
| Branco | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 1 | 1,0 | 0,43 | 0,5 | 0,21 |
| 2 | 2,0 | 0,86 | 1,0 | 0,43 |
| 3 | 3,0 | 1,29 | 1,5 | 0,64 |
| 4 | 4,0 | 1,72 | 2,0 | 0,86 |
| 5 | 5,0 | 2,15 | 2,5 | 1,07 |

Para avaliação dos padrões, foram preparadas curvas de calibração por matrização, tanto com padrões aquosos (inorgânicos) como com padrões orgânicos para os quatro analitos e nas mesmas concentrações citadas na tabela VII.

Estudos para avaliar a eficiência de extração foram realizados, sendo avaliados os seguintes parâmetros: concentração de ácido, volume de ácido, volume de água e tempo de agitação. Após esta otimização definiu-se a melhor condição para extração de Pb, Ni, Fe e Cu que foi 250 µL da solução de 7 mol L⁻¹ de HNO₃, 300 µL de água ultrapura e agitação por 3 minutos.

4.4.3 Testes de Recuperação

A exatidão de um método tem como definição a concordância entre o valor medido e o valor verdadeiro. Normalmente são utilizados materiais de referência certificados (CRM), testes de recuperação e comparação de métodos para essa finalidade. Para este trabalho, devido à ausência de material de referência certificado de nafta, a exatidão foi avaliada por ensaio de recuperação e comparação de métodos (ICP OES e GF AAS).

O ensaio de recuperação foi realizado pela adição de padrão orgânico em óleo a 4 amostras de nafta, que foram homogeneizadas através de agitação manual por 7 minutos. Foram adicionadas as concentrações de 0,64 mg L⁻¹ para Ni e Cu e 1,29 mg L⁻¹ para Pb e Fe para enriquecimento das amostras.

5. Resultados e discussão

Para otimização do método EIMB, uma amostra de nafta livre de analitos foi fortificada com padrões orgânicos. Para escolher a composição apropriada da microemulsão, a formação desta foi investigada através da construção de um diagrama de fases. Posteriormente, foram investigadas as condições de quebra da microemulsão. Desse modo todas as variáveis (concentração de ácido, volume de ácido, volume de água e tempo de agitação) foram otimizadas.

5.1 Formação da microemulsão

Para obter uma região de um sistema homogêneo e estável (microemulsão), foi construído um diagrama de fases ternário (Figura 7). A construção do diagrama de fases foi realizada com amostra de nafta (fase óleo), *n*-propanol (co-surfactante) e ácido nítrico diluído na concentração de 7 mol L^{-1} (fase aquosa).

Os eixos representam a fração mássica de cada componente e cada ponto deste diagrama representa uma condição na qual a soma das frações é igual a 1. Os pontos no interior do triângulo foram plotados fixando a quantidade de dois componentes e variando o outro. O procedimento termina quando todo interior do diagrama for plotado. É importante ressaltar que cada ponto deste diagrama de fases representa uma mistura (emulsificada ou microemulsificada) e, portanto, possui uma característica físico-química própria, identificada por delimitações das diferentes regiões desse diagrama de fases. Na Figura 7 são observadas duas regiões distintas: uma região de microemulsão e uma região de emulsão. A composição da microemulsão utilizada nesse trabalho foi: 4,92 g de nafta, 2,4 g de *n*-propanol, 0,3061 g de HNO_3 7 mol L^{-1} (7 mL de nafta, 3 mL de *n*-propanol e 250 μL HNO_3). Sob essas condições, ocorre uma desestabilização controlada com um mínimo de adição de água, proporcionando um maior fator de pré-concentração na extração. Além disso, foram obtidos 3 mL de extrato, uma quantidade adequada para análise.

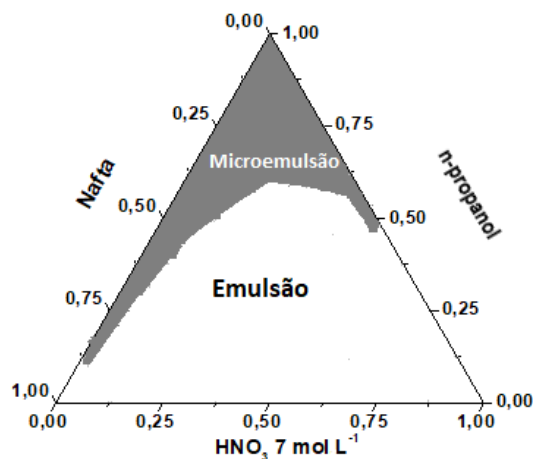


Figura 7. Diagrama de fases ternário para investigação da composição da microemulsão a 25 °C.

5.2 Otimização das condições instrumentais

Para a determinação sequencial dos quatro analitos foi necessária a otimização das condições experimentais do equipamento. Para isso, foi utilizada a fase extraída de uma microemulsão enriquecida com padrão inorgânico multielementar contendo todos analitos e preparada com uma amostra de nafta livre de analitos. A otimização foi realizada no modo de fluxo contínuo e as medidas sequenciais dos analitos foram realizadas na ordem crescente de comprimentos de onda (Pb, Ni, Fe e Cu) para facilitar a troca entre um comprimento e outro através dos ajustes do motor de passos. A composição da chama e a altura de observação do queimador foram otimizadas automaticamente pelo *software*, usando como critério a máxima absorvância. Os resultados otimizados estão apresentados na parte experimental (Tabela III).

A linha principal de comprimentos de onda foi escolhida para todos analitos, devido à ausência de interferências espectrais e à sensibilidade máxima relativa. Inicialmente foram selecionados 3 pixels para detecção, uma vez que em testes preliminares se observaram boa sensibilidade e menor desvio padrão das medidas nessas condições. Após otimização do método e estabelecimento dos parâmetros de mérito, o número de pixels foi avaliado novamente, conforme será discutido mais adiante. A taxa de aspiração foi otimizada manualmente com água e ajustada ao máximo (6 mL min^{-1}) para se obter maior taxa de aspiração possível, visto que, posteriormente seria adotado o uso de uma válvula de injeção para introdução das soluções. Após definição desses parâmetros instrumentais, o método foi desenvolvido

no modo de injeção em fluxo, através da utilização de uma válvula SFS6 que controla a injeção da amostra, intercalando com água Milli-Q (solução de limpeza) entre uma amostra e outra. O uso da válvula possibilita a redução do consumo de amostra, o que é muito vantajoso para esse método, devido ao volume reduzido do extrato, além de evitar instabilidades na chama, pois não ocorre aspiração de ar entre as soluções. Os volumes de injeção foram testados nos seguintes tempos 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 segundos, sendo escolhido 2,0 segundos, devido ao maior sinal de absorvância integrada e formato do pico, como pode ser observado na figura 8. Nesse tempo, o volume de amostra injetada foi de 167 μL para cada replicata de um analito. Assim, o volume total de injeção para as quatro replicatas e para os quatro analitos foi de 2,7 mL e o tempo total de análise foi de 7 minutos. Tempos mais longos de injeção não foram investigados para evitar o maior consumo de amostra e o aumento no tempo de análise.

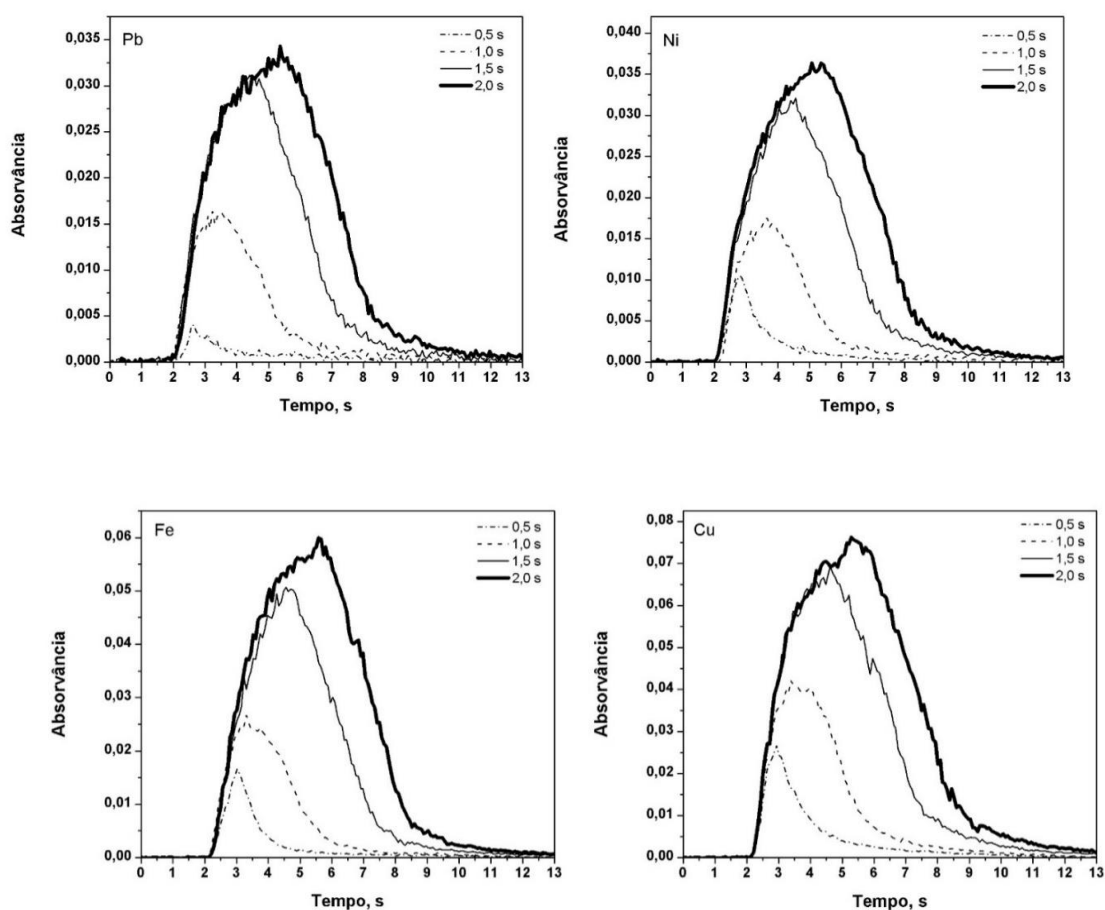


Figura 8. Sinais transientes para 1,07 mg L^{-1} Ni e Cu e 2,15 mg L^{-1} Pb e Fe em diferentes tempos de injeção. Sinais obtidos a partir do extrato de uma microemulsão enriquecida com padrão inorgânico e preparada com uma amostra de nafta livre de analitos.

5.3 Otimização das condições de extração

5.3.1 Influência da concentração e volume de ácido nítrico na extração dos analitos

Após definição da composição da microemulsão, foi investigada a influência do ácido nítrico na extração dos analitos para a fase aquosa. O ácido nítrico é importante no processo de extração, pois é responsável pelo deslocamento de analitos, possivelmente ligados à estrutura orgânica na fase oleosa, para a fase aquosa.⁶⁹ As microemulsões foram preparadas com soluções ácidas nas concentrações que variaram de 0 a 14 mol L⁻¹ e para esse estudo, manteve-se a adição de um volume contante de 300 µL de água ultrapura para a quebra da microemulsão. Na figura 9 pode ser observado que o sinal obtido foi bastante reduzido, principalmente para Fe e Cu, quando as microemulsões foram preparadas sem HNO₃, o que significa que para extração eficiente dos analitos é realmente necessário a adição de ácido. Entretanto, os resultados obtidos para Ni não foram reprodutivos nessa condição, necessitando de reavaliação, e por isso não foi demonstrado na figura 9.

A variação na resposta analítica foi mais significativa para Fe e Cu, no entanto foram observados comportamentos diferentes desses analitos neste estudo (figura 9). O sinal analítico do Fe foi mais elevado quando a solução ácida de 3,5 mol L⁻¹ foi utilizada, entretanto nesta condição o volume obtido de extrato era insuficiente (2,5 mL) para a determinação sequencial dos quatro analitos. A explicação para esse fato é que o propanol provavelmente teve maior afinidade com a nafta quando a solução ácida mais diluída foi utilizada, resultando em uma migração maior do propanol para a fase orgânica e com isso, foi obtido um volume reduzido de extrato. No entanto, o sinal do Cu foi mais pronunciado em concentrações mais elevadas de solução ácida, mas devido a problemas como liberação de vapores quando ácidos concentrados são usados, a solução de 14 mol L⁻¹ não foi a escolhida. Portanto, foi definida uma condição compromisso para todos analitos, na concentração de 7 mol L⁻¹, pois nessa condição foi possível a obtenção do volume de extrato em torno de 3 mL, sendo suficiente para a determinação de todos analitos. Desse modo, a concentração de ácido no extrato passou a ser 0,58 mol L⁻¹. Esse estudo demonstrou que quanto menor a acidez da fase polar, menor volume de extrato é obtido, possivelmente nessa condição ocorre uma maior solubilização do propanol na fase orgânica.

Comportamento analítico similar ao do ferro foi observado por Vinhal *et al.* na determinação de Zn em amostras de gasolina. Os autores investigaram o efeito da concentração de ácido nítrico no processo EIMB na faixa de 0 - 12,6 mol L⁻¹ e relataram que ocorreu elevação da resposta analítica com o aumento da concentração até 3,5 mol L⁻¹, sendo esta a concentração escolhida por eles.⁷⁴ O estudo realizado por Vicentino *et al.*⁷⁵ na determinação de Sb em amostras de gasolina usando o método de EIMB, apresentou similaridades ao resultado obtido para o cobre, sendo a faixa de concentração de 0 - 10,5 mol L⁻¹ e os autores optaram pela solução de 7 mol L⁻¹,⁷⁵ a mesma escolhida neste trabalho.

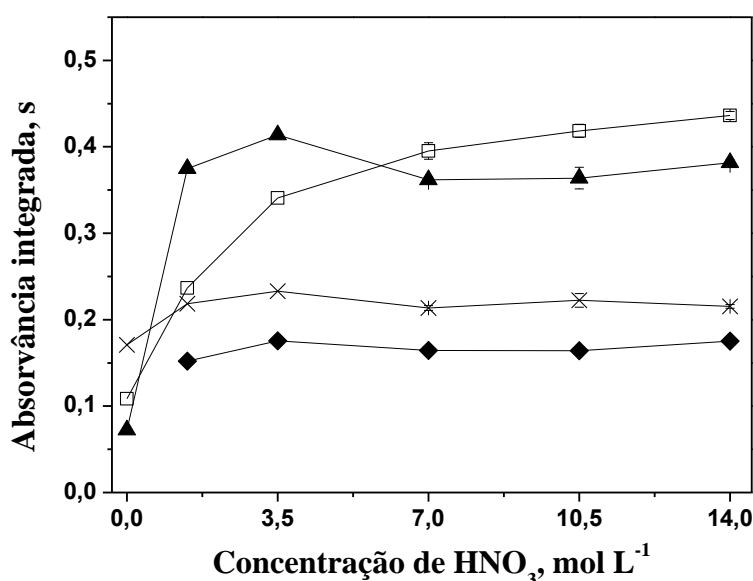


Figura 9. Influência da concentração de HNO₃, usado no preparo da microemulsão, na extração do analitos. (□) Cu, (◆) Ni, (×) Pb, (▲) Fe. Volume das soluções ácidas adicionadas à microemulsão: 250 µL. Os sinais de absorvância integrada foram normalizados para o volume de 3 mL de extrato.

Para investigar a influência do volume de ácido nítrico, as microemulsões foram preparadas com 150 µL, 250 µL, 350 µL de ácido. Quando foram adicionados 150 µL de ácido nas microemulsões, um baixo volume de extrato foi obtido. Com a adição de 350 µL a microemulsão não foi formada, o que pode ser previsto pelo diagrama de fases, uma vez que, usando 65% de nafta na microemulsão, o volume máximo de ácido seria de aproximadamente 300 µL. Portanto, foram escolhidos 250 µL de ácido nítrico 7 mol L⁻¹ para o preparo da microemulsão. Desse modo, pode-se concluir que o volume

de ácido nítrico foi decisivo na formação da microemulsão e na obtenção do volume adequado de extrato.

5.3.2 *Influência do tempo de agitação*

As microemulsões são formadas espontaneamente e instantaneamente, apesar da alta área interfacial entre as fases contínua e dispersa, que é reduzida ao se utilizar co-surfactante. No entanto, o tempo necessário para que ocorra o processo de extração na EIMB pode ser longo.⁷⁴ Portanto, é importante a avaliação do tempo de contato da amostra com o ácido na transferência dos analitos da fase orgânica para a fase aquosa. Neste experimento, as microemulsões foram preparadas sob condições já definidas e agitadas manualmente em tempos crescentes de 1 a 5 minutos (tempos estes avaliados após a adição de água para a quebra da microemulsão). Na figura 10 é demonstrado que o tempo de agitação não apresentou grande influência na transferência dos analitos, sendo estes provavelmente transferidos para a solução extratora dispersa na amostra, durante a formação da microemulsão. Entretanto, para garantir que todos analitos fossem extraídos da amostra, foi escolhido o tempo de 3 minutos para agitação, visto que, foi o que apresentou um sinal ligeiramente maior.

Resultado semelhante foi relatado por Vinhal *et al.*⁷⁴ na determinação de Mg, Mn e Zn em amostras de gasolina. Os autores avaliaram o tempo de extração em um intervalo mais longo, que variou entre 0 e 60 minutos e as microemulsões foram agitadas a 110 rpm. Como conclusão, relataram que não houve influência do tempo de extração no processo e decidiram por utilizar 10 minutos nos experimentos para garantir total extração dos analitos.⁷⁴ Na determinação de Cu, Ni, Pb e V em gasolina Vinhal *et al.*⁷³ observou mesmo comportamento dos analitos em relação ao tempo de extração, optando pelo emprego de 5 minutos nos seus procedimentos.⁷³ Vicentino *et al.*¹⁸ na determinação de Hg utilizou até 60 minutos para o estudo de extração e constatou que não houve influência significativa do tempo de agitação na extração, indicando que a transferência do analito na gasolina para as gotículas aquosas deve ser instantânea e selecionou o tempo de extração de 15 minutos.¹⁸

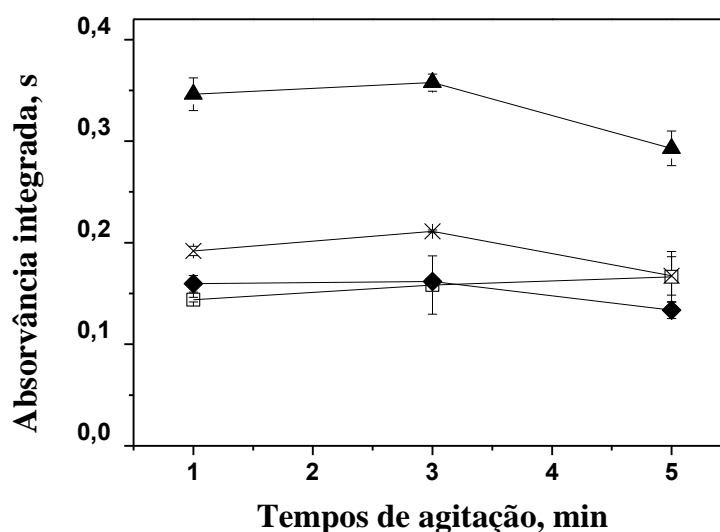


Figura 10. Influência do tempo de agitação na extração dos analitos. (□) Cu, (◆) Ni, (X) Pb, (▲) Fe.

5.3.3 Influência do volume de água na quebra de microemulsão

Uma das etapas mais importantes do método EIMB é a quebra da microemulsão, que pode ser induzida alterando a proporção entre as fases aquosa e orgânica. Uma alternativa muito simples à quebra de microemulsão induzida é a adição de água.¹⁸ O volume de água adicionado pode influenciar a eficiência de quebra e a quantidade de extrato obtido. Neste estudo, variou-se o volume de água ultrapura, adicionada para a quebra da microemulsão, de 100 a 900 μL . De acordo com a figura 11, a melhor resposta foi observada quando foram adicionados 300 μL de água para romper a microemulsão, além de obter um volume de extrato (3 mL) adequado para análise multielementar. Portanto, 300 μL de água foram adotados na EIMB. Resultado semelhante foi relatado por Vicentino *et al.*¹⁸ na determinação de Hg em gasolina pelo método EIMB, inclusive o volume de água que obteve maior sinal foi o mesmo escolhido neste estudo.

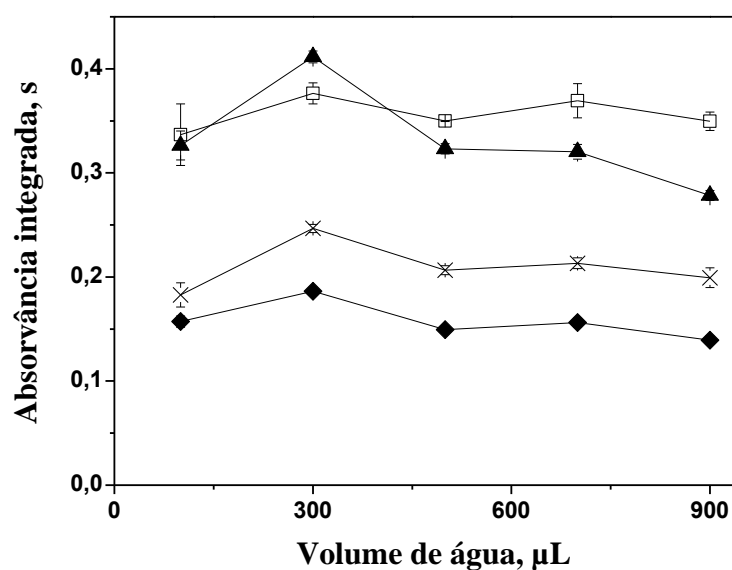


Figura 11. Influência do volume de água adicionado para a quebra de microemulsão. (□) Cu, (◆) Ni, (X) Pb, (▲) Fe. Os sinais de absorvância integrada foram normalizados para o volume de 3 mL de extrato.

5.4 Avaliação da eficiência de extração

Após a otimização do método, foi investigada a eficiência de extração dos analitos. Para esta avaliação, foram realizadas duas extrações consecutivas com a amostra de nafta fortificada com padrão orgânico dos analitos. A amostra foi submetida ao procedimento EIMB e o sinal analítico foi medido para cada analito na fase extraída. A fase superior (nafta residual) obtida após a quebra da microemulsão foi separada e novamente submetida ao mesmo procedimento. Também foi analisada a nova fase extraída obtida após a quebra da microemulsão. Como pode ser visto na figura 12, mais de 82% dos analitos foram extraídos na primeira extração, indicando que a transferência dos analitos da fase orgânica para a fase aquosa foi eficiente. Resultados semelhantes foram obtidos por Vinhal *et al.*⁷³ na determinação de Cu, Ni, Pb e V em amostras de gasolina, utilizando EIMB, onde foram alcançados 90% de extração dos analitos na primeira etapa, mostrando que a transferência dos analitos para a fase inferior foi eficiente. Leite *et al.*⁷ também obtiveram resultados semelhantes na determinação de Cu, Fe e Pb em gasolina utilizando EIEB, onde resultados satisfatórios foram obtidos, com extração dos analitos em torno de 80% na primeira etapa.

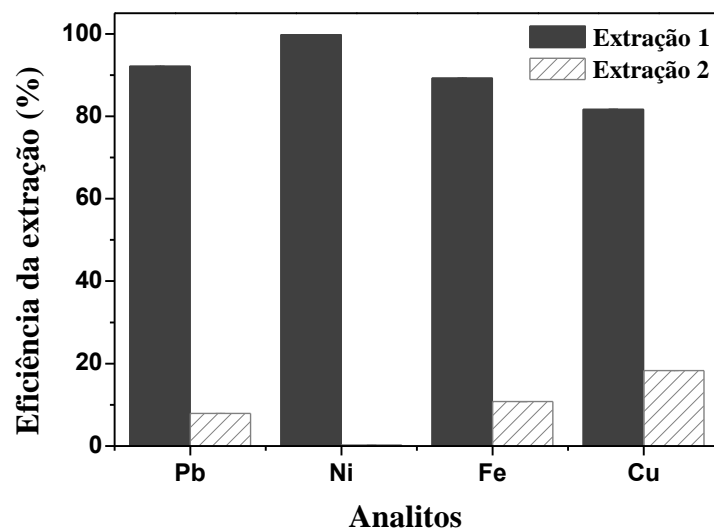


Figura 12. Avaliação de extrações consecutivas para verificar a eficiência da extração de analitos para a fase aquosa. Amostra de nafta fortificada com $1,29 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb e Fe e $0,64 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni e Cu com padrão orgânico. Os sinais de absorvância integrada foram normalizados para o volume de 3 mL de extrato na segunda extração.

5.5 Estudo da estabilidade dos analitos no extrato

Estudos para avaliar a estabilidade do analito em microemulsão foram realizados,⁷⁷ entretanto, em trabalhos de EIMB e EIEB a estabilidade dos analitos no extrato não foi investigada. No entanto, esta é uma estratégia que deve ser considerada, já que o sinal do analito pode sofrer variação ao longo do tempo e a espera na análise pode influenciar um resultado, agregando possível erro.

A fim de investigar a estabilidade dos analitos no extrato, o monitoramento do sinal analítico foi realizado para uma amostra na qual foi adicionado padrão em óleo e para outra em que foi adicionado padrão aquoso, por um período de 5 dias. Após o preparo da EIMB foi realizada a primeira determinação no HR-CS FAAS, o extrato foi guardado e mantido sob refrigeração até o terceiro dia após o preparo, quando foi realizada a medida e mantido novamente sob refrigeração até o quinto dia, onde foi realizada mais uma medida dos analitos e avaliada a sua estabilidade nesse período. Devido ao baixo volume de extrato, não foi possível estender o período de monitoramento, para poder observar em quantos dias ocorre um significativo decaimento do sinal. Sendo assim, pode-se concluir que até 5 dias o sinal permaneceu

constante, como podemos observar na Figura 13 que mostra a estabilidade dos analitos para ambos os padrões.

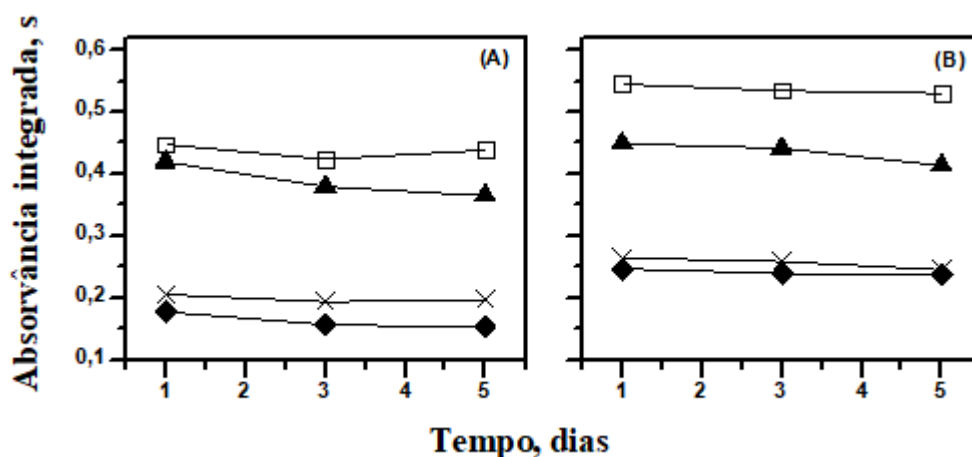


Figura 13. Estudo de estabilidade dos analitos no extrato, cujas microemulsões foram fortificadas com padrão orgânico (A) e padrão inorgânico (B) nas concentrações de 1,29 mg L⁻¹ de Pb (X) e Fe (▲) e 0,64 mg L⁻¹ de Ni (◆) e Cu (□)

5.6 Estratégias de calibração

Foram investigados nesse trabalho os métodos de calibração externa e por matrização, bem como o uso de padrões aquosos (inorgânicos) e orgânicos. As curvas de calibração foram preparadas em dois meios diferentes: (i) calibração externa, onde o meio é propanol, ácido nítrico e água, simulando o extrato e (ii) calibração por matrização, onde as curvas foram preparadas utilizando uma amostra de nafta isenta de analitos, seguida do procedimento EIMB. A curva de calibração externa foi preparada com padrões em meio aquoso (inorgânicos), enquanto as curvas de calibração por matrização foram construídas com padrões inorgânicos e com padrões orgânicos, os quais foram adicionados na microemulsão. Para comparação das sensibilidades, as concentrações das curvas de calibração externa, apresentadas na tabela VIII, foram corrigidas para a concentração original na amostra, ou seja, dividiu-se as concentrações que haviam sido calculadas para o extrato, por 2,33 (fator de pré-concentração). Esse fator é resultante da razão entre volume inicial de amostra (7,0 mL) e o volume final do extrato (3,0 mL).

Os resultados obtidos em ambos os métodos de calibração são demonstrados na tabela VIII, onde pode ser observado que as sensibilidades são semelhantes. Para

verificar a equivalência entre os métodos de calibração, foi realizada inicialmente a comparação das sensibilidades (coeficientes angulares) das curvas de calibração externa e de matrização com padrões inorgânicos, através de testes estatísticos (Student t-test e Welch t-test).⁷⁸ Os testes apresentados por Andrade e Estévez-Pérez⁷⁸ são abordagens semelhantes aos testes estatísticos para comparação de médias, entretanto são voltados para coeficientes de regressão. O Student t-test foi utilizado quando as variâncias eram consideradas iguais (equação 6)⁷⁸ e aplicado aos analitos Ni, Fe e Cu. O Welch t-test foi aplicado para as curvas de Pb, devido as variâncias terem sido diferentes (equação 8).⁷⁸ Foram obtidos t_{exp} igual a 2,30 e 1,83 e t_{crit} igual a 2,36 e 2,31 para Pb e Ni, respectivamente, ou seja, foi obtido $t_{exp} < t_{crit}$, indicando que as sensibilidades das curvas são estatisticamente equivalentes para esses analitos. Entretanto, o t_{exp} foi 7,82 para Fe e 5,04 para Cu e o $t_{crítico}$ 2,31 para ambos, ou seja, foi obtido $t_{exp} > t_{crit}$ para esses analitos, indicando que as sensibilidades das curvas são diferentes para Fe e Cu. Essa diferença pode ter ocorrido para o cobre devido à menor extração desse analito comparado aos demais e isto pode ser confirmado pela sensibilidade, que foi menor na curva obtida por matrização com padrão inorgânico (tabela VIII). Em relação ao Fe, o aumento da sensibilidade na matrização pode ter sido provocado por um efeito de matriz. Portanto, devido à variação significativa entre as sensibilidades do extrato simulado na calibração externa e do extrato obtido por EIMB para Fe e Cu, o método de matrização foi escolhido para a calibração.

Matrização é normalmente o método utilizado para corrigir interferências relacionadas ao efeito de matriz, como as interferências físicas que podem ocorrer quando o modo de introdução da amostra é a nebulização, além de reduzir erros devido à extração incompleta. Para evitar essas interferências, a composição do extrato e a solução de calibração devem ser a mesma. Vinhal *et al.*⁷⁴ também optou por utilizar a matrização como método de calibração na determinação de metais em gasolina utilizando EIMB como preparo de amostra, assim como Leite *et al.*⁷ na determinação de metais em gasolina utilizando EIEB como preparo de amostra.

Tabela VIII. Curvas de calibração com padrão orgânico e inorgânico utilizando o método de calibração por matrização e calibração externa em HR-CS F AAS

| Analito | Padrão | Equação da Regressão Linear | R² |
|----------------|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Pb | Calibração Externa padrão Inorgânico | $y = 0,1170x + 0,0003$ | 0,9998 |
| | Matrização padrão Inorgânico | $y = 0,1119x + 0,0032$ | 0,9986 |
| | Matrização padrão Orgânico | $y = 0,1222x + 0,0019$ | 0,9876 |
| Ni | Calibração Externa padrão Inorgânico | $y = 0,2238x + 0,0016$ | 0,9983 |
| | Matrização padrão Inorgânico | $y = 0,2139x - 0,0022$ | 0,9994 |
| | Matrização padrão Orgânico | $y = 0,2558x - 0,0092$ | 0,9930 |
| Fe | Calibração Externa padrão Inorgânico | $y = 0,1602x + 0,0021$ | 0,9987 |
| | Matrização padrão Inorgânico | $y = 0,1933x - 0,0008$ | 0,9990 |
| | Matrização padrão Orgânico | $y = 0,2375x + 0,0002$ | 0,9992 |
| Cu | Calibração Externa padrão Inorgânico | $y = 0,5417x + 0,0052$ | 0,9989 |
| | Matrização padrão Inorgânico | $y = 0,4795x + 0,0058$ | 0,9987 |
| | Matrização padrão Orgânico | $y = 0,5574x + 0,0009$ | 0,9926 |

*R²: Coeficiente de determinação

Após a definição do método de calibração foi realizada a avaliação dos padrões inorgânicos e orgânicos com o intuito de investigar a compatibilidade do analito adicionado à curva com o possível analito presente na amostra, garantindo assim, a possibilidade de utilização do padrão inorgânico. Os resultados também podem ser observados na tabela VIII. Para essas curvas de calibração também foi realizado testes estatísticos (Student t-test e Welch t-test)⁷⁸ para verificar se as sensibilidades são estatisticamente equivalentes. O Student t-test foi aplicado as curvas de Fe e Cu devido as variâncias terem sido consideradas iguais e Welch t-test foi aplicado para as curvas de Pb e Ni, devido as variâncias terem sido diferentes.

Os resultados demonstraram que as sensibilidades das curvas de matrização com ambos os padrões foram equivalentes para Pb, uma vez que, foi obtido $t_{exp} < t_{crit}$ (t_{exp} igual a 1,33 e o t_{crit} igual a 2,57). Entretanto para Ni, Fe e Cu os resultados indicaram sensibilidades diferentes ($t_{exp} > t_{crit}$). Foram obtidos t_{exp} igual a 3,79 para o Ni, 9,84 para Fe e 3,09 para Cu e t_{crit} igual a 2,45, 2,31 e 2,36 para Ni, Fe e Cu, respectivamente. Embora os resultados demonstrem que as sensibilidades das curvas de matrização com padrão orgânico são estatisticamente diferentes das curvas com padrão inorgânico para a maioria dos analitos, a diferença entre elas foi de no máximo 15%

(para Ni e Cu). Assim, a utilização do padrão inorgânico na calibração por matrização foi escolhida, uma vez que este possibilita maior estabilidade dos analitos em solução, além do menor custo.

5.7 Parâmetros de Mérito

Depois da avaliação das curvas de calibração, os parâmetros de mérito foram determinados e podem ser observados na tabela IX. Para fins de comparação, são descritos os limites de detecção obtidos em ambas as calibrações, assim como a regressão linear, o coeficiente de determinação, a concentração característica e o fator de pré-concentração.

O limite de detecção é definido como a menor concentração que pode ser detectada com um dado nível de confiança e calculado através do desvio padrão de dez leituras do branco multiplicado por três e dividido pela sensibilidade da curva de calibração,³⁵ sendo o LD calculado desta maneira neste trabalho, utilizando o branco da calibração externa, ou seja, do extrato simulado. O fator de pré-concentração foi calculado pela razão entre a sensibilidade da curva usando a extração (pré-concentração) e a curva sem extração (sem pré-concentração).

A concentração característica (C_0) é a concentração do analito correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s ou 1% de absorção. As concentrações características presentes na tabela IX apresentaram diferenças significativas entre os métodos, uma vez que, na matrização ocorre a pré-concentração do analito, acarretando melhores resultados. Além disso, esses valores foram menores que as concentrações características reportadas por Welz *et al.*¹⁰ (0,073 mg L⁻¹; 0,04 mg L⁻¹; 0,044 mg L⁻¹; 0,018 mg L⁻¹ para Pb, Ni, Fe e Cu, respectivamente) e por Leite *et al.*⁷ para amostras de gasolina utilizando o método EIEB (0,07 mg L⁻¹; 0,04 mg L⁻¹; 0,01 mg L⁻¹ para Pb, Fe e Cu, respectivamente). Para todos analitos investigados foram encontrados valores de coeficiente de determinação próximos a 1, o que significa uma boa correlação linear entre a absorvância e a concentração.

Tabela IX. Parâmetros de mérito para Pb, Ni, Fe e Cu utilizando calibração externa e matrização com padrões aquosos por HR - CS F AAS.

| Analito | Métodos de calibração | Equação da Regressão Linear | R ² | LD (mg L ⁻¹) | LQ (mg L ⁻¹) | C ₀ (mg L ⁻¹) | PF |
|-----------|-----------------------|-----------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|------|
| Pb | Externa | $y = 0,0502x + 0,0003$ | 0,9998 | 0,075 | 0,251 | 0,203 | 2,15 |
| | Matrização | $y = 0,1119x + 0,0032$ | 0,9986 | 0,034 | 0,112 | 0,039 | |
| Ni | Externa | $y = 0,0960x + 0,0016$ | 0,9974 | 0,034 | 0,112 | 0,106 | 2,23 |
| | Matrização | $y = 0,2139x - 0,0022$ | 0,9994 | 0,015 | 0,050 | 0,021 | |
| Fe | Externa | $y = 0,0688x + 0,0021$ | 0,9987 | 0,020 | 0,066 | 0,144 | 2,81 |
| | Matrização | $y = 0,1933x - 0,0008$ | 0,9990 | 0,007 | 0,023 | 0,023 | |
| Cu | Externa | $y = 0,2325x + 0,0052$ | 0,9989 | 0,010 | 0,032 | 0,043 | 2,06 |
| | Matrização | $y = 0,4795x + 0,0058$ | 0,9987 | 0,005 | 0,016 | 0,009 | |

R² = coeficiente de determinação, LD = limite de detecção, LQ = limite de quantificação, C₀ = concentração característica.

Os limites de detecção utilizando o método de calibração por matrização (Tabela IX) foram melhores, devido à pré-concentração, sendo este considerado o LD do método. Entretanto, quando comparados com outros trabalhos da literatura, onde foram determinados esses analitos em amostras de nafta, os resultados encontrados de LD foram relativamente maiores, visto que todos os trabalhos reportados utilizaram a técnica de GF AAS, que apresenta maior sensibilidade em relação a F AAS. Brum *et al.*²⁹ reportaram LD 0,56 µg L⁻¹, 0,95 µg L⁻¹ e 0,11 µg L⁻¹ para Pb, Fe e Cu, respectivamente, utilizando o método de emulsão, já Rebouças *et al.*²⁸ encontraram LD de 2,90 µg L⁻¹, para Pb, 2,36 µg L⁻¹ Fe, 1,58 µg L⁻¹ Cu através do método de microemulsão. Vinhal *et al.*⁷³ relataram que os seguintes limites de detecção 0,8; 0,1 e 0,7 µg L⁻¹ foram encontrados na determinação de Pb, Ni e Cu, respectivamente, em amostras de gasolina, utilizando o método EIMB.

No entanto, uma comparação com trabalhos que utilizaram a mesma técnica (HR-CS F AAS) fez-se necessário e desse modo os resultados obtidos foram comparados com o estudo relatado por Leite *et al.*⁷ e os seguintes limites de detecção foram encontrados 14 µg L⁻¹, 5 µg L⁻¹, 3 µg L⁻¹, para Pb, Fe e Cu, respectivamente. Como conclusão, os resultados referidos apresentaram baixos valores de LD quando comparado ao do método desenvolvido neste trabalho, o que deve estar relacionado ao

fator de pré-concentração. Leite *et al.*⁷ encontrou fator de pré-concentração de 2,86 sendo maior que o encontrado neste estudo (2,33).

Atendendo à especificação Platts é possível quantificar Pb em amostras de nafta leve (50 ppm) utilizando este método, uma vez que o limite de quantificação encontrado para Pb foi de 0,112 ppm, entretanto as amostras de nafta pesada e padrão (50 ppb), poderão ser somente detectadas, visto que o LD obtido foi de 0,034 ppm.

5.7.1 Avaliação da influência do número de pixels no limite de detecção

O surgimento da técnica de HR-CS F AAS possibilitou a determinação sequencial de vários elementos, devido a única fonte de radiação que abrange uma ampla faixa de comprimentos de onda, a alta resolução do monocromador associada ao arranjo de carga acoplada do detector e ao fato de o *software* permitir a troca automaticamente das condições operacionais para cada analito em sequência. Contudo, o *software*, além de realizar otimizações, ainda apresenta a possibilidade de reprocessamento dos dados. Através deste recurso foi possível recalculer o LD e a sensibilidade em cada pixel avaliado.

Um total de 588 pixels podem ser usados para medição, o que possibilita a observação altamente resolvida e simultânea da faixa espectral,¹⁰ no entanto, poucos pixels são utilizados para medir a absorção atômica. Uma vez que, cada pixel faz sua própria medição e cálculo da absorvância é necessário selecionar o número de pixels para uma medida em AA.

No presente estudo foram avaliados 1, 3, 5 e 7 pixels para todos analitos, as medidas dos brancos foram reprocessadas para cada pixel e desse modo o LD foi recalculado, assim como, a curva de calibração foi reprocessada pelo *software* e a sensibilidade recalculada em cada pixel.

Quando muitos pixels são utilizados para a detecção, a sensibilidade pode ser melhorada, dependendo da largura do pico. Se a linha de absorção for estreita, melhores resultados serão obtidos com somente 1 pixel, o central (CP), ou ainda, poderá ocorrer um aumento na sensibilidade com 3 pixels (CP±1). Entretanto, se mais pixels forem adicionados à medida, o ruído poderá ser integrado e como consequência LDs elevados serão obtidos. Logo, quando a linha de absorção é ampla, é mais interessante a utilização de mais pixels para medida, como 5 pixels (CP±2) ou 7 pixels (CP±3), devido a sensibilidade reduzida quando menos pixels são integrados.¹⁰

Como conclusão desta otimização, foi definido o uso de 3 pixels ($CP\pm 1$) para a medida de absorvância de todos analitos, devido à obtenção de um menor limite de detecção, exceto para o níquel, que apresentou o LD ligeiramente mais baixo em 1 pixel. Porém, essa diferença não foi muito expressiva, além da sensibilidade ter sido muito mais elevada em 3 pixels. Desse modo, o critério de maior sensibilidade, sem prejudicar o LD foi escolhido. Na figura 14 pode ser observado sensibilidades mais elevadas em 5 e 7 pixels, no entanto, limites de detecção mais elevados também foram obtidos, isso significa um aumento no ruído nessas condições. Em relação aos LDs observados na tabela VIII, estes foram calculados com 3 pixels ($CP\pm 1$), uma vez que, testes preliminares apontaram que esse número de pixels apresentava resultados melhores e de fato, esse estudo confirmou esses dados.

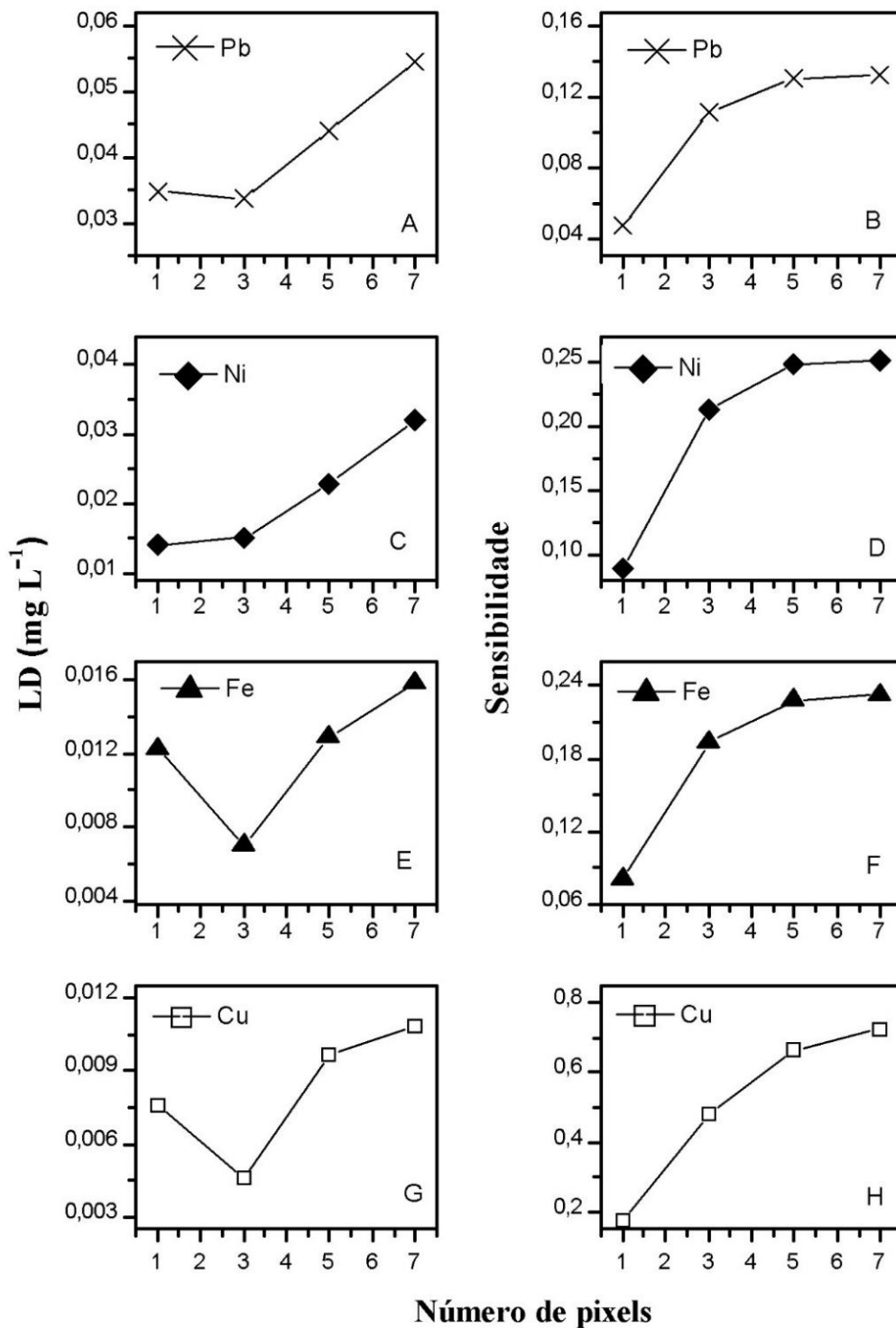


Figura 14. Otimização do número de pixels através da avaliação entre os limites de detecção e a sensibilidade dos analitos. O eixo das ordenadas nas figuras A, C, E e G representam os limites de detecção e nas figuras B, D, F e H representam a sensibilidade. O eixo das abcissas representa o número de pixels utilizados na detecção.

5.8 Testes de Recuperação

A fim de avaliar a exatidão do método proposto, ensaios de recuperação foram realizados com quatro amostras que foram fortificadas com padrões em óleo (orgânico) nas concentrações de 0,64 mg L⁻¹ para Ni e Cu, 1,29 mg L⁻¹ para Pb e Fe. Os resultados encontrados foram excelentes, com exceção do cobre que apresentou maior variabilidade nas recuperações, como pode ser observado na tabela X.

Tabela X. Resultados obtidos no teste de recuperação para Pb, Ni, Fe e Cu em amostras de nafta por HR-CS F AAS. Valores são expressos em média ± desvio padrão (n=3) para amostras fortificadas e (n=2) para amostras sem adição de padrão.

| | | Concentração, mg L ⁻¹ | | | | | | | |
|---------|------|----------------------------------|----------------|---------------|----------------|-------------|----------------|---------------|----------------|
| Analito | Adic | Amostra NA | | Amostra NB | | Amostra NC | | Amostra ND | |
| | | Encontrado | Recuperação, % | Encontrado | Recuperação, % | Encontrado | Recuperação, % | Encontrado | Recuperação, % |
| Pb | 0 | <LD | | <LD | | <LD | | <LD | |
| | 1,29 | 1,42 ± 0,06 | 111 ± 5 | 1,37 ± 0,05 | 108 ± 4 | 1,18 ± 0,04 | 92 ± 4 | 1,09 ± 0,05 | 85 ± 4 |
| Ni | 0 | <LD | | <LD | | <LD | | <LD | |
| | 0,64 | 0,63 ± 0,02 | 99 ± 3 | 0,63 ± 0,02 | 99 ± 3 | 0,55 ± 0,02 | 84 ± 4 | 0,54 ± 0,01 | 84 ± 2 |
| Fe | 0 | 0,024 ± 0,004 | | 0,071 ± 0,006 | | 0,09 ± 0,01 | | 0,028 ± 0,008 | |
| | 1,29 | 1,27 ± 0,05* | 97 ± 0,03 | 1,39 ± 0,08 | 102 ± 6 | 1,46 ± 0,03 | 106 ± 2 | 1,29 ± 0,03 | 98 ± 2 |
| Cu | 0 | <LD | | <LD | | <LD | | <LD | |
| | 0,64 | 0,71 ± 0,03 | 113 ± 4 | 0,74 ± 0,03 | 119 ± 5 | 0,56 ± 0,02 | 86 ± 3 | 0,58 ± 0,03 | 95 ± 4 |

* n=2

A figura 15 mostra o perfil do sinal analítico transiente obtido por injeção em fluxo (utilizando a válvula SFS6) das amostras NA e ND fortificada com $1,29 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb e Fe, respectivamente e $0,64 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni e Cu, respectivamente. Os sinais tridimensionais evidenciando as vizinhanças do comprimento de onda 217,000 nm (Pb), 232,003 nm (Ni), 248,327 nm (Fe) e 324,754 nm (Cu) mostram que o sinal analítico é livre de interferências espectrais para todos os elementos.

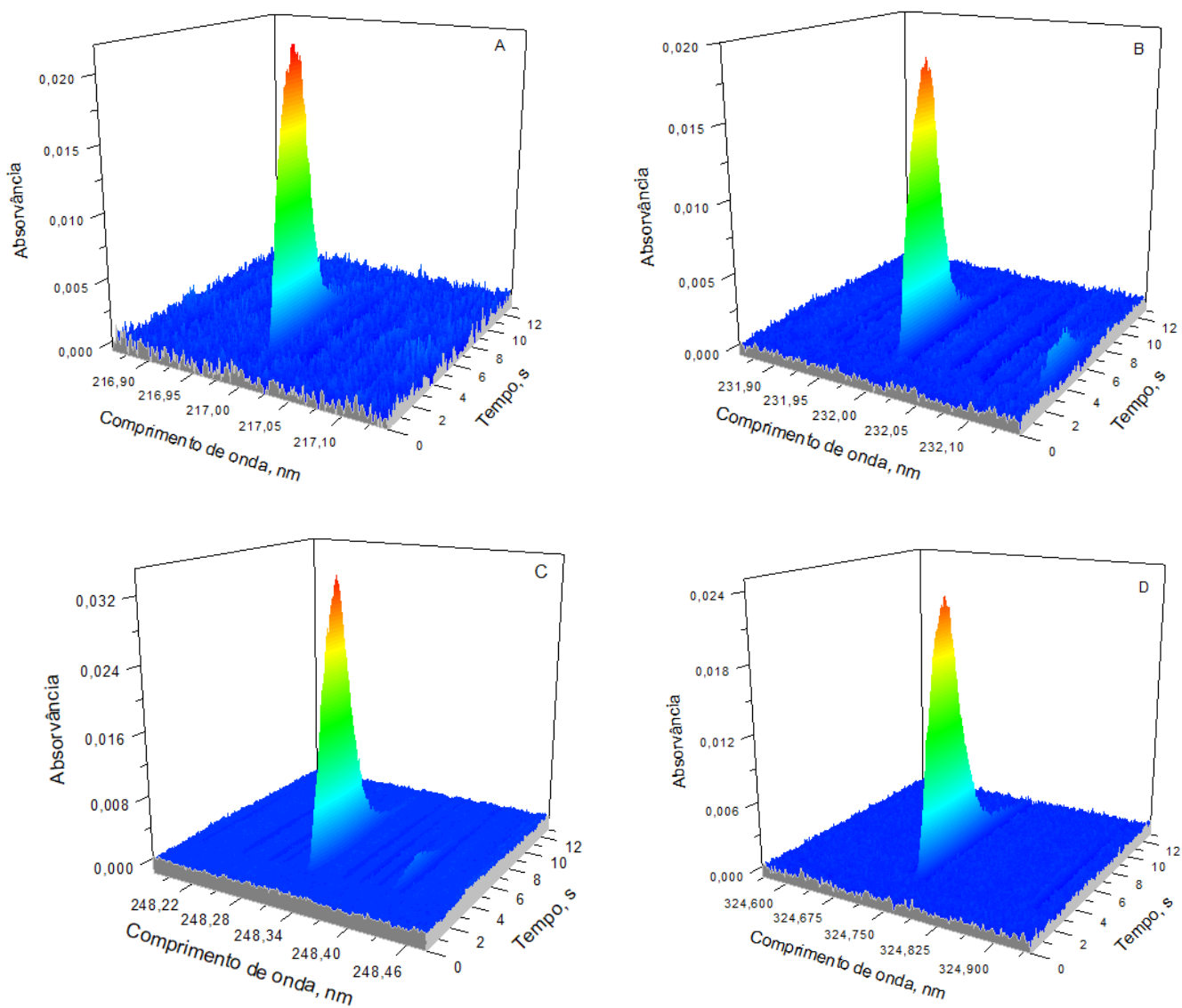


Figura 15. Perfil analítico de (A) Pb, (B) Ni, (C) Fe e (D) Cu em amostras fortificadas em condições otimizadas e modo de injeção em fluxo obtido por HR-CS F AAS.

5.9 Comparação de técnicas para determinação de Pb, Fe e Cu em amostras de nafta

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos neste trabalho foram analisadas 3 amostras de nafta para determinação de Fe por GF AAS e 4 amostras para determinação de Fe, Pb, Cu por ICP OES. Devido a problemas, como a falta de linearidade na curva de calibração de Ni, falta de reprodutibilidade das medidas e baixa sensibilidade, não foi possível a determinação deste analito por ICP OES. Os resultados das concentrações de Fe encontradas nas três técnicas empregadas são observados na tabela XI.

As concentrações em todas as amostras analisadas estavam abaixo do LD estimado ($0,22 \text{ mg L}^{-1}$; $3,2 \text{ mg L}^{-1}$; $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para Pb, Fe e Cu, respectivamente) no ICP OES. Embora os LDs reportados na literatura⁴ para essa técnica em solventes orgânicos sejam menores para Fe ($0,01 - 1,2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) e para Cu ($0,003 - 1,3 \text{ mg kg}^{-1}$), exceto para Pb ($3,1 \text{ mg kg}^{-1}$), os valores citados anteriormente, foram estimados através dos resultados das medidas realizadas durante a execução deste trabalho. A justificativa pelos elevados limites de detecção pode estar relacionada à presença de alto teor orgânico no plasma, devido ao propanol ser majoritário no extrato, afetando as medidas. Os resultados obtidos no HR-CS F AAS para Pb e Cu também foram abaixo do LD ($0,034 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente), entretanto foi possível a quantificação de ferro, visto que, o LD ($0,007 \text{ mg L}^{-1}$) foi menor comparado ao do ICP. Devido à impossibilidade de quantificação do ferro pela técnica de ICP OES, a utilização do GF AAS foi investigada como mais uma técnica alternativa para comparar os resultados de Fe.

Na determinação de ferro por GF AAS somente três amostras foram analisadas, ND, NE e NF, devido à indisponibilidade das outras amostras, pois o volume era insuficiente para realizar o procedimento. Ressalta-se que as amostras foram submetidas ao procedimento EIMB e o extrato resultante foi analisado. Os resultados encontrados foram acima do LQ em ambas as técnicas, sendo possível quantificar ferro nessas amostras. Para fins de comparação dos resultados obtidos nas técnicas de HR-CS F AAS e GF AAS foi aplicado um teste estatístico (Student t-test).⁷⁸ As concentrações de ferro encontradas nas amostras ND e NE foram concordantes em ambas as técnicas, uma vez que o t_{exp} obtido foi menor que o $t_{\text{crít}}$. Para a amostra ND, o t_{exp} foi 0,26 e para a NE foi 0,69 e o $t_{\text{crít}}$ foi 3,18 para $n=3$. Entretanto, os resultados para a amostra NF

indicaram $t_{exp} > t_{crit}$, sendo o primeiro 3,96 e o t_{crit} 2,78 para $n=4$, concluindo que as concentrações obtidas para essa amostra não foram concordantes, ou seja, não são estatisticamente equivalentes em ambas as técnicas.

Tabela XI. Determinação de Fe utilizando diferentes técnicas: HR-CS F AAS, ICP OES e GF AAS. Valores são expressos em $mg L^{-1}$ média \pm desvio padrão ($n=2$) para amostras determinadas no HR-CS F AAS e ($n=3$) para GF AAS.

| Amostras | Fe - GF AAS* | Fe – HR-CS F AAS | Fe - ICP OES |
|-----------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| NA | - | $0,024 \pm 0,004$ | <LD |
| NB | - | $0,071 \pm 0,006$ | <LD |
| ND | $0,025 \pm 0,001$ | $0,028 \pm 0,008$ | <LD |
| NE | $0,028 \pm 0,003$ | $0,030 \pm 0,007$ | <LD |
| NF | $0,010 \pm 0,001$ | $0,029 \pm 0,002^{**}$ | - |

LD*: $0,001 mg L^{-1}$ e LQ*: $0,004 mg L^{-1}$

** ($n=3$)

6. Conclusão

Neste trabalho foi desenvolvido um método de extração induzida por quebra de microemulsão para aplicar a amostras de nafta, de modo que os metais foram transferidos de um meio complexo para um meio aquoso, mais simples, possibilitando o uso de padrões inorgânicos na calibração.

O método EIMB mostrou-se simples e rápido quando comparado a outros procedimentos de preparo de amostra, como EIEB, digestão, dentre outros. É um método de fácil preparação, no qual menos reagentes são utilizados e associado à técnica multielementar sequencial, resulta em uma alta frequência analítica, além do custo relativamente baixo que a HR-CS F AAS proporciona. O método de extração mostrou-se eficiente, de modo que, 82 a 100% dos analitos foram extraídos da fase orgânica para a fase aquosa já na primeira etapa de extração.

O procedimento de calibração por matrização foi necessário para corrigir o efeito de matriz, principalmente para ferro e cobre. Os limites de detecção obtidos foram todos na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e foram concordantes aos encontrados na literatura, quando comparados aos trabalhos que utilizaram a mesma técnica de detecção. Os resultados dos testes de recuperação foram satisfatórios, demonstrando a exatidão do método. Na utilização de técnicas comparativas, através do GF AAS foi possível obter resultados concordantes para Fe em ambas as técnicas. Entretanto, para comparação com o ICP OES, seria necessário um estudo mais aprofundado do método e das condições instrumentais para aplicar a EIMB nessa técnica.

Por fim, o procedimento proposto é uma alternativa adequada para a quantificação de amostras com elementos traço e matriz complexa, pois a pré-concentração possibilita o aumento da sensibilidade, o que resulta em uma melhora no limite de detecção e quantificação.

7. Referências Bibliográficas

1. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). *Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil*, Nota técnica DPG-SPT N° 04/2018, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-/topico-412/NT%20Refino%20e%20Petroqu%C3%ADmica_2018.11.01.pdf. Acessado em abril de 2020
2. S&P Global Platts. *Specifications Guide Americas Refined Oil Products*, 2020. Disponível em: https://www.spglobal.com/platts/PlattsContent/_assets/_files/en/our-methodology/methodology-specifications/americas-refined-oil-products-methodology.pdf. Acessado em julho de 2020.
3. Doyle, A.; Tristão, M. L. B.; Felcman, J. Study of fuel insolubles: Formation conditions and characterization of copper compounds. *Fuel*, **2006**, 85, 2195.
4. Sañchez, R.; Todolí, J. L.; Lienemann, C. P.; Mermet, J. M. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review. *Spectrochim. Acta - Part B*, **2013**, 88, 104.
5. Pandey, S. C.; Ralli, D. K.; Saxena, A. K.; Alamkhan, W. K. Physicochemical characterization and applications of naphtha. *J. Sci. Ind. Res.*, **2004**, 63, 276.
6. Brandão, G. P.; de Campos, R. C.; de Castro, E. V. R.; de Jesus, H. C. Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization. *Spectrochim. Acta - Part B*, **2008**, 63, 880.
7. Leite, C. C.; Jesus, A.; Kolling, L.; Ferrão, M. F.; Samios, D.; Silva, M. M. Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B*, **2018**, 142, 62.
8. Kolling, L.; Zmozinski, A. V.; Rodrigues Vale, M. G.; Messias da Silva, M. The use of dried matrix spot for determination of Pb and Ni in automotive gasoline by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2019**, 205, 120105.
9. Almeida, J. S.; Souza, O. C. C. O.; Teixeira, L. S. G. Determination of Pb, Cu and Fe in ethanol fuel samples by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry by exploring a combination of sequential and simultaneous strategies. *Microchem. J.*, **2018**, 137, 22.

10. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; **High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim: Alemanha, 2005.
11. Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, S. L. C.; Ferreira D. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels - A review. *Talanta*, **2007**, 73, 1.
12. Cassella, R. J.; Brum, D. M.; Robaina, N. F.; Lima, C. F. Extraction induced by emulsion breaking: A model study on metal extraction from mineral oil. *Fuel*, **2018**, 215, 592.
13. Tittarelli, P. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants. In: Nadkarni, R. A. K. **Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants**. ASTM International, West Conshohocken: EUA, 2011, cap. 7, p. 156.
14. Burguera, J. L.; Burguera, M. Analytical applications of emulsions and microemulsions. *Talanta*, **2012**, 96, 11.
15. Viana, C.; Bohrer, D.; de Carvalho, L. M.; do Nascimento, P. C.; da Rosa, M. B. Emulsified systems for metal determination by spectrometric methods. *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **2014**, 53, 49.
16. Valasques, G. S.; dos Santos, A. M. P.; Teixeira, L. S. G.; Cerqueira, U. M. F. M.; de Souza, V. S.; Bezerra, M. A. Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2017**, 52, 729.
17. Cassella, R. J.; Brum, D. M.; Lima, C. F.; Caldas, L. F. S.; de Paula, C. E. R. Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 690, 79.
18. Vicentino, P. O.; Cassella, R. J. Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline. *Talanta*, **2017**, 162, 249.
19. Yang, W.; Gao, Y.; Casey, J. F. Determination of trace elements in crude oils and fuel oils: A comprehensive review and new data. *Solut. Chem. Adv. Res. Appl*, **2018**, 159.
20. ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 73 Rio de Janeiro, Brasil, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico2019>. Acessado em abril de 2020
21. Cinosi, A.; Siviero, G.; Monticelli, D.; Furian, R. Trace element quantification in

- light fuels by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B*, **2020**, 164, 105749.
22. Antos, G. J.; Aitani, A. M. *Catalytic Naphtha Reforming*, 2nd ed, Marcel Dekker, Inc, EUA, 1995.
 23. Hilyard, J. F. *The Oil & Gas Industry - A nontechnical guide*. PennWell Corporation, Oklahoma, EUA, 2012
 24. Wolf Lubrificantes. Noções básicas sobre lubrificantes: óleos de base. Disponível em: https://www.wolflubes.com/PT_PT/Blog/2017/the-basics-oflubricants-base-oils.aspx. Acessado em agosto de 2020
 25. Meirelles, L. B.; *Caracterização da Nafta Petroquímica para a produção de Aromáticos*. Dissertação de mestrado, EQ/UFRJ, 2015.
 26. Aitani, A.; Akhtar, M. N.; Al-Khattaf, S.; Jin, Y.; Koseoglo, O.; Klein, M. T. Catalytic Upgrading of Light Naphtha to Gasoline Blending Components: A Mini Review. *Energy and Fuels*, **2019**, 33, 3828.
 27. Gab-Allah, M. A.; Goda, E. S.; Shehata, A. B.; Gamal, H. Critical Review on the Analytical Methods for the Determination of Sulfur and Trace Elements in Crude Oil. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2020**, 50, 161.
 28. Reboucas, M. V.; Domingos, D.; Santos, A. S. O.; Sampaio, L. Determination of trace metals in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Comparison between direct injection and microemulsion pretreatment procedures. *Fuel Process. Technol.*, **2010**, 91, 1702.
 29. Brum, D. M.; Lima, C. F.; Robaina, N. F.; Fonseca, T. C. O.; Cassella, R. J. Multiple response optimization for Cu, Fe and Pb determination in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry with sample injection as detergent emulsion. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, **2011**, 66, 338.
 30. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/qualidade-de-produtos>. Acessado em abril de 2020.
 31. Becker, E.; Rampazzo, R.T.; Dessuy, M.B.; Vale, M.G.R.; Silva, M.M.; Welz, B.; Katskov, D.A. Direct determination of arsenic in petroleum derivatives by graphite furnace atomic absorption spectrometry: A comparison between filter and platform atomizers. *Spectrochim. Acta - Part B*, **2011**, 66, 345.
 32. Cunha, F. A. S.; Souza, R. A.; Harding, D. P.; Cadore, S.; Almeida, L. F.; Araújo, M. C. U. Automatic microemulsion preparation for metals determination in fuel samples using a flow-batch analyzer and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 727, 34.
 33. de Jesus, A.; Zmozinski, A. V.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; da Silva, M. M. Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by

- photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, **2013**, 110, 227.
34. Gazulla, M. F.; Rodrigo, M.; Orduña, M.; Ventura, M. J.; Andreu, C. High precision measurement of silicon in naphthas by ICP-OES using isooctane as diluent. *Talanta*, **2017**, 164, 563.
 35. Skoog, D. A; West, D. M; Holler, F. J; Crouch, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8 ed.; Cengage Learning, São Paulo: Brasil, 2013.
 36. Welz, B.; Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3rd ed.; Wiley- VCH Verlag GmbH, Weinheim: Alemanha, 1999.
 37. Universidade de São Paulo. Espectroscopia de absorção atômica e emissão atômica. Disponível em: slideplayer.com.br/slide/13709731. Acessado em maio de 2020.
 38. Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Rev. Anal.*, **2005**, 1, 58.
 39. Harris, D. C.; **Análise Química Quantitativa**, 9 ed, Rio de Janeiro, 2017.
 40. Rosenberg, E.; Panne. Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Atomic Emission Spectrometry (AES) In: Gauglitz, G; Vo-Dinh, T. **Handbook of Spectroscopy**, Wiley-VHC, Weinheim: Alemanha, 2003, cap. 12, p. 421.
 41. Hou, X.; Amais, R.; Jones, B.; Donati, G. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry. In: Meyers, R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. John Wiley & Sons, EUA, 2016, vol 11, p. 1.
 42. Wilschefski, S. C. & Baxter, M. R. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clin. Biochem. Rev.*, **2019**, 40, 115.
 43. Leclercq, A.; Nonell, A.; Torró, J. L. T.; Bresson, C.; Vio, L.; Vercouter, T.; Chartier, F. Introduction of organic/hydro-organic matrices in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry: A tutorial review. Part II. Practical considerations. *Anal. Chim. Acta*, **2015**, 885, 57–91
 44. Welz, B.; Vale, M. G. R.; Pereira, É. R.; Castilho, I. N. B.; Dessuy, M. B. Continuum source atomic absorption spectrometry: Past, present and future aspects-a critical review. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, 25, 799.
 45. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Vale, M. G. R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - What can we expect? *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 220.
 46. Kowalewska, Z.; Laskowska, H.; Gzylewski, M. Application of high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry to reveal, evaluate and

- overcome certain spectral effects in Pb determination of unleaded gasoline. *Spectrochim. Acta - Part B*, **2017**, 132, 26.
47. Kebbekus, B. Preparation of samples for metals analysis. In: Mitra, S. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry**. John Wiley & Sons, Hoboken: EUA, 2003, cap. 5, p. 227.
 48. de Souza, V. S.; Teixeira, L. S. G.; Lima, J. S. S. O.; Cerqueira, U. M. F. M.; Queiroz, A. F. S.; Bezerra, M. A. Analytical strategies for spectrometric determination of vanadium in samples of interest in the petroleum industry. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2020**, 55, 128
 49. Wells, M. J. M. Principles of extraction and the extraction of semivolatiles from liquids. In: Mitra, S. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry**. John Wiley & Sons, Hoboken, EUA, 2003, cap 2, p. 37
 50. Mello, P. A.; Pereira, J. S. F.; Mesko, M. F.; Barin, J. S.; Flores, E. M. M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 746, 15.
 51. Matusiewicz, H. Sample Decomposition Techniques in Inorganic Trace Elemental Analysis. In: Baranowska, I. **Handbook of Trace Analysis. Fundamentals and Applications**. Springer, Gliwice: Polônia, 2016, cap. 5, p. 75.
 52. Flores, É. M. M.; Barin, J. S.; Mesko, M. F.; Knapp, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications. *Spectrochim. Acta - Part B*, **2007**, 62, 1051
 53. Maryutina, T. A.; Soin, A. V. Novel approach to the elemental analysis of crude and diesel oil. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 5896.
 54. Pereira, J. S. F.; Moraes, D. P.; Antes, F. G.; Diehl, L. O.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Fonseca, T. C. O.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. *Microchem. J.*, **2010**, 96, 4.
 55. Salager, J. L.; Antón, R.; Forgiarini, A.; Márques, L.; Formulation of Microemulsions. In: Stubenrauch, C. **Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives**. John Wiley & Sons, West Sussex: Inglaterra, 2009, cap. 3, p. 84.
 56. Silva, J. D. F.; Silva, Y. P.; Piatnicki, C. M. S.; Böckel, W. J.; Mendonça, C. R. B. Microemulsions: Components, Characteristics, Potentialities in Food Chemistry and Other Applications. *Quim. Nova*, **2015**, 38, 1196.
 57. Liu, Y., Xu, J., Deng, H., Song, J. & Hou, W. A surfactant-free microemulsion composed of isopentyl acetate, n-propanol, and water. *RSC Adv.*, **2018**, 8, 1371

58. Xu, J., Yin, A., Zhao, J., Li, D., Hou, W. Surfactante-Free Microemulsion Composed of Oleic Acid, n-Propanol, and H₂O. *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 450
59. Zyrnicki, W., Borkowska-Burnecka, J.; Lesniewicz, A. Extraction Methods in Trace Analysis. In: Baranowska, I. **Handbook of Trace Analysis Fundamentals and Applicatons**. Springer, Gliwice: Polônia, 2016, cap. 6, p.123.
60. Camel, V. Solid-phase extraction. In: Mester, R.; Sturgeon, Z. **Sample Preparation for Trace Element Analysis: Comprehensive Analytical Chemistry**. Wilson & Wilson's, Ottawa: Canadá, 2003, cap. 14, p. 393
61. Cassella, R. J.; Brum, D. M.; de Paula, C. E. R.; Lima, C. F. Extraction induced by emulsion breaking: A novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, 25, 1704.
62. Franzol, A.; Rezende, M. C. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. *Polimeros*, **2015**, 25, 1.
63. Cassella, R. J.; Brum, D. M.; Robaina, N. F.; Rocha, A. A.; Lima, C. F. Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, 27, 364.
64. Caldas, L. F. S.; de Paula, C. E. R.; Brum, D. M.; Lepri, F. G.; Cassella, R. J. Avaliação de diferentes métodos para a determinação de cobre em óleo mineral isolante por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. *Quim. Nova*, **2014**, 37, 776.
65. He, Y. M.; Zhao, F. F.; Zhou, Y.; Ahmad, F.; Ling, Z. X. Extraction induced by emulsion breaking as a tool for simultaneous multi-element determination in used lubricating oils by ICP-MS. *Anal. Methods*, **2015**, 7, 4493.
66. Caldas, L. F. S.; Brum, D. M.; de Paula, C. E. R.; Cassella, R. J. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2013**, 110, 21.
67. Souza, V. S.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Cerqueira, U. M. F. M.; Bezerra, M. A. Determination of total contents and volatile and non-volatile fractions of nickel and vanadium in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion-breaking. *Fuel*, **2019**, 242, 479.
68. Pereira, F. M.; Zimpeck, R. C.; Brum, D. M.; Cassella, R. J. Novel extraction

- induced by emulsion breaking as a tool for the determination of trace concentrations of Cu, Mn and Ni in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2013**, 117, 32.
69. Pereira, F. M.; Brum, D. M.; Lepri, F. G.; Cassella, R. J. Extraction induced by emulsion breaking as a tool for Ca and Mg determination in biodiesel by fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) using Co as internal standard. *Microchem. J.*, **2014**, 117, 172.
 70. Winsor, P. **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds**. Butterworth: Londres, 1954.
 71. Rakshit, A. K.; Moulik, S. P. Physicochemistry of W/O Microemulsions: Formation, Stability, and Droplet Clustering. In: Farun, M. **Microemulsions Properties and Applications**. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton: EUA, 2009, cap 2, p. 17.
 72. Dhoot, A. S.; Naha, A.; Priya, J.; Xalxo, N. Phase diagrams for three component mixtures in pharmaceuticals and its applications. *J. Young Pharm.*, **2018**, 10, 132.
 73. Vinhal, J. O.; Cassella, R. J. Novel extraction induced by microemulsion breaking for Cu, Ni, Pb and V determination in ethanol-containing gasoline by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B*, **2019**, 151, 33.
 74. Vinhal, J. O.; Vicentino, P. O.; da Silva, P. K. A.; Cassella, R. J. Extraction Induced by Microemulsion Breaking: A Novel Strategy for Mg, Mn, and Zn Extraction from Ethyl Alcohol-Containing Gasoline. *Energy and Fuels*, **2019**, 33, 3916.
 75. Vicentino, P. O.; Cassella, R. J.; Leite, D.; Resano, M. Extraction induced by microemulsion breaking as a novel tool for the simultaneous determination of Cd, Mn, Pb and Sb in gasoline samples by ICP-MS and discrete sample introduction. *Talanta*, **2020**, 206, 120230.
 76. Meira, L. A.; Almeida, J. S.; Dias, F. S.; Teixeira, L. S. G. Combination of extraction induced by microemulsion-breaking and pre-concentration using magnetic nanoparticles for multi-element determination of Cd, Cr, Cu and Pb in gasoline samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Microchem. J.*, **2019**, 147, 660
 77. Antunes, G. A.; dos Santos, H. S.; da Silva, Y. P.; Silva, M. M.; Piatnicki, C. M. S.; Samios, D. Determination of Iron, Copper, Zinc, Aluminum, and Chromium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Microemulsion Preparation Method. *Energy & Fuels*, **2017**, 31, 2944.

78. Andrade, J. M. & Estévez-Pérez, M. G. Statistical comparison of the slopes of two regression lines: A tutorial. *Anal. Chim. Acta.*, **2014**, 838, 1