

Microextração Induzida por Quebra de Emulsão (MIQE): Uma Opção Prática para o Preparo de Amostras de Óleo Diesel em Determinações de Cu, Ni e Pb por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

Microextraction Induced by Emulsion Break (MIEB): A Practical Option for the Preparation of Diesel Oil Samples for Determination of Cu, Ni and Pb by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Aline Fernandes,^{a,b} Rafael Christian Chavez Rocha,^c Achilles Junqueira Bourdot Dutra,^b Tatiana Dillenburg Saint'Pierre,^c Ricardo Jorgensen Cassella^{a,*}

^aUniversidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

^bUniversidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE, Av. Horácio Macedo 2030, Cidade Universitária, CEP 21941-598, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^cPontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Departamento de Química, Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, CEP 22453-900, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

*E-mail: rcassella@id.uff.br

Recebido em: 16 de Agosto de 2021

Aceito em: 9 de Dezembro de 2021

Publicado online: 15 de Fevereiro de 2022

This work presents the development of a sample preparation method by microextraction induced by emulsion break (MIEB) for determination of Cu, Ni and Pb in diesel oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). In this case, the graphite furnace temperature program was optimized and the microextraction process was evaluated through the influence of the extractive phase volume; the type of acid used; the nitric acid concentration; and the surfactant Triton X-114 concentration. The best conditions were: 1.5 mL of diesel oil, 300 μ L of extractive solution composed of 2.5 % (w/v) Triton X-114 and 7.0 mol L⁻¹ nitric acid. The emulsion was obtained after vigorous manual agitation of the mixture and broken in a water bath at 80 °C for 10 min. In this proposed method, MIEB was applied in five commercial samples of diesel oils for determination of Cu, Ni and Pb by GF AAS, presenting good performance when compared to the determinations made by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), besides consuming small amounts of sample and reagents and allowing the pre-concentration of the analytes.

Keywords: Extraction; microextraction; microextraction induced by emulsion break; GF AAS; diesel oil

1. Introdução

O óleo diesel é um combustível líquido derivado do petróleo de maior demanda no Brasil, principalmente, em função de sua utilização no transporte rodoviário. A produção do diesel em 2019 representou 43,6 % do total da produção de derivados energéticos do país e a maior fração produzida a partir do petróleo. No Brasil, o óleo diesel é classificado quanto ao seu uso, como S10, S500, S1800 e marítimo. Os óleos diesel S10 e S500 são os de uso rodoviário, utilizados em veículos automotivos, máquinas agrícolas e máquinas industriais; o S1800 é de uso não rodoviário, utilizado em mineração a céu aberto e transporte ferroviário; e o diesel marítimo é utilizado em embarcações. Além desta classificação, o óleo diesel de uso rodoviário é dividido em óleo diesel A e B, sendo o A um combustível produzido nas refinarias e nas centrais de matérias-primas petroquímicas sem a adição de biodiesel e o B composto do óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente que atualmente é de 10%. Ambos apresentam nomenclaturas distintas conforme o teor máximo de enxofre presente no mesmo: S10 para teores máximos de 10 mg Kg⁻¹ e S500 para teores máximos de 500 mg kg⁻¹, sendo obrigatório o uso de corante vermelho no óleo diesel B S500.¹⁻³

O controle da presença de metais neste derivado de petróleo é um fator importante, tanto no sentido de garantir a qualidade dos produtos para o consumidor, quanto por questões de preservação ambiental, principalmente devido à ampla demanda de consumo. A norma ASTM D7111/2011 dá diretrizes para a determinação de metais traço em amostras de diesel e combustível de aviação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), utilizando a introdução direta da amostra no instrumento e a calibração com padrões organometálicos diluídos em querosene de alta pureza.⁴ A diluição com solvente é muito utilizada para este tipo de produto e muito empregada para equalizar a viscosidade das amostras e padrões. A desvantagem de seu uso está no fato de não haver a dissolução de partículas sólidas presentes no meio e de haver uma diluição em caso dos elementos em nível traço. Além

disso, os padrões organometálicos possuem custo elevado e são geralmente instáveis quando armazenados por longos períodos.⁵

O preparo da amostra é uma etapa crítica do processo analítico. Embora os avanços instrumentais tenham propiciado melhorias para a química analítica, ainda é um desafio analisar amostras oleosas na sua forma original, devido à presença de espécies e matrizes diversas que são muitas vezes incompatíveis com o instrumento analítico.⁶⁻¹⁰

Neste contexto, atenção especial tem sido dada às microextrações por possibilitarem trabalhar com quantidades mínimas de amostra e dos componentes envolvidos.¹¹ Na literatura estão presentes diversos exemplos de aplicações de microextrações líquido-líquido, porém a maior parte é dedicada à extração de substâncias orgânicas e, embora o número de pesquisas sobre microextrações de elementos inorgânicos tenha aumentado, ainda são poucos os recursos para a microextração de metais de amostras de óleo para uma fase aquosa. Os dois exemplos encontrados na literatura para microextração de metais em amostras de derivados de petróleo (diesel e gasolina) utilizam a fibra oca para o processo de microextração.¹²⁻¹⁴ Destes, apenas um ocorre em fase líquida e, apesar de ter se mostrado eficiente, não utiliza a amostra na sua forma original, uma vez que ela passa por um processo de digestão assistida por micro-ondas, extração com líquido iônico e posterior extração para fase aquosa, o que torna o método trabalhoso e demorado.

Diante deste cenário, é possível perceber a dificuldade de se extrair e determinar metais em amostras oleosas de forma simples, rápida e eficiente. Na última década, estudos sobre a aplicação da extração induzida por quebra de emulsão (EIQE) para estes fins têm evidenciado a eficiência e praticidade da mesma, embora envolva volumes grandes de amostra e solução extratora.¹⁵⁻¹⁹ A EIQE é um método baseado na extração líquido-líquido na qual a amostra orgânica é emulsificada com uma solução extratora, após vigorosa agitação, gerando uma emulsão A / O. A emulsão é formada a partir da mistura da amostra oleosa (fase orgânica) com a solução aquosa ácida de um emulsificante (fase aquosa). Após a formação da emulsão da amostra, esta é quebrada com consequente separação de fases: a fase superior contendo a porção orgânica da amostra e a inferior, fase aquosa ácida, na qual os metais, inicialmente presentes na fase orgânica, foram pré-concentrados, eliminando dessa forma a matriz da amostra. A emulsão pode ser quebrada através de diferentes processos, tais como aquecimento e centrifugação.^{15,20,21}

Pesquisas realizadas por CASSELLA e colaboradores em 2010 e 2012 mostraram ótimos resultados da aplicação da EIQE para determinação de metais em amostras de óleo diesel por espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), porém, exigindo ainda volumes de amostra e reagentes expressivos.^{20,21}

O objetivo deste trabalho foi miniaturizar o sistema de EIQE, propondo a microextração induzida por quebra de

emulsão (MIQE), para determinação de Cu, Ni e Pb em óleo diesel, por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). A proposta traz como principal vantagem a redução na quantidade de insumos utilizados.

2. Materiais e Métodos

2.1. Instrumentos

A determinação dos analitos (Cu, Ni e Pb) nos extratos foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite modelo AA240, (Varian, Mulgrave, Austrália), com sistema de correção de fundo baseado no efeito Zeeman, equipado com forno de grafite GTA 120 e amostrador automático PSD 120. Foram utilizados tubos de grafite recobertos piroliticamente com plataforma de L'Vov integrada e aquecimento longitudinal. Como fonte de radiação, foram usadas lâmpadas de cátodo oco monoelementar de chumbo, níquel e cobre (Varian). Argônio com pureza de 99,999 % (Linde Gases, Brasil) foi utilizado como gás protetor do tubo de grafite e como gás de purga. Para o estudo da exatidão, as amostras foram analisadas também no espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado, Perkin Elmer, Norwalk, Estados Unidos, modelo NexIon 300X, equipado com micronebulizador, câmara de nebulização resfriada e oxigênio como gás auxiliar no plasma. Argônio 99,9996 % (Linde Gases, Brasil) foi usado como gás de plasma.

As condições operacionais utilizadas nas determinações dos metais em diesel por GF AAS são mostradas na Tabela 1, e as utilizadas em ICP-MS são mostradas na Tabela 2.

Tabela 1. Condições operacionais utilizadas nas determinações de Cu, Ni e Pb por GF AAS

Parâmetros	Cu	Ni	Pb
Comprimento de onda (nm)	324,8	232,0	283,3
Corrente da lâmpada (mA)	4,0	4,0	10,0
Largura da fenda (nm)	0,2	0,2	0,5
Volume de injeção da amostra (µL)	20	20	20
Volume de injeção de Pd (µL)	0	0	10

2.2. Reagentes e soluções

As soluções aquosas utilizadas ao longo do estudo foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura obtidas pelo sistema Direct Q 3 (Millipore, Bedford, MA, USA) apresentando resistividade igual ou superior a 18,2 MΩ cm.

Soluções de padrão inorgânico aquoso de 1000 mg L⁻¹ de Pb, Ni (FluKa Analytical) e Cu (SCP Science) foram utilizadas para o preparo das soluções analíticas. O modificador de matriz foi preparado a partir de uma solução de padrão inorgânico aquoso de 10,0 g L⁻¹ de Pd (Sigma-Aldrich).

Tabela 2. Condições operacionais otimizadas utilizadas nas determinações de Cu, Ni e Pb por ICP-MS

Parâmetros	NexIon 300X
Potência da radiofrequência (W)	1100
Vazão de Ar principal (L min ⁻¹)	17,00 L min ⁻¹
Vazão de Ar auxiliar (L min ⁻¹)	1,0 L min ⁻¹
Vazão de Ar nebulizador (L min ⁻¹)	0,54
Unidade de medida	Contagem por segundo (cps)
Medidas por replicata	3
Replicatas	3
Resolução (u.m.a)	0,8
Massa do isótopo Cu (u.m.a)	62,930
Massa do isótopo Ni (u.m.a)	59,933
Massa do isótopo Pb (u.m.a)	207,977
Massa do isótopo In (u.m.a)	114,904

Nas determinações realizadas por ICP-MS foi utilizado padrão organometálico multielementar SCP-21, contendo 100 µg g⁻¹ de Pb, Ni, Cu (SCP Science); padrão orgânico de índio (In) de 5000 mg L⁻¹ (Conostan) e óleo mineral padrão - Element Blank Oil - 75 cSt (Conostan).

2.3. Amostra de óleo diesel

As amostras de óleo diesel rodoviário S10, de coloração amarela, foram adquiridas em postos de combustíveis da cidade do Rio de Janeiro e as amostras de óleo diesel S500, de coloração vermelha, foram adquiridas nas cidades de Niterói e Mendes. A armazenagem foi feita em galões de plástico próprios para combustíveis, mantidos em temperatura ambiente.

2.4. Procedimentos

2.4.1. Preparo da amostra por MIQE para determinação por GF AAS

Para o desenvolvimento da nova proposta de extração, MIQE, as emulsões foram preparadas em tubos Eppendorf de plástico com capacidade de 2,0 mL utilizando, inicialmente, 1,5 mL da amostra de diesel para 0,5 mL de solução extratora, composta de Triton X-114 7 % (m/v) em solução aquosa de ácido nítrico 2,8 mol L⁻¹, e agitação manual do sistema. A quebra da emulsão foi promovida pela utilização de banho-maria a 80 °C por 10 minutos. A separação da fase aquosa após quebra de emulsão foi feita com o auxílio de micropipeta, sendo a fase superior a orgânica e a inferior a fase aquosa. A determinação dos elementos por GF AAS foi realizada a partir da fase aquosa obtida e todo o estudo foi realizado em triplicata real.

2.4.2. Preparo da amostra por diluição para determinação por ICP-MS

Para as determinações de Cu, Ni e Pb em amostras de óleo diesel por ICP-MS, o padrão organometálico

multielementar foi diluído em uma mistura xileno / butanol (60:40 (v/v)) para preparação da curva analítica. O óleo mineral padrão foi usado para simular a matriz de óleo diesel no preparo dos padrões e, quando necessário, utilizado na diluição das amostras para que a matriz fosse equivalente à metade de óleo diesel ou óleo mineral e a outra metade à mistura xileno:butanol. Tanto as amostras quanto os padrões foram preparados a partir da massa dos reagentes. O padrão interno In foi usado em todas as amostras e padrões.

3. Resultados e Discussão

3.1. Otimização do programa de temperatura do GF AAS

A fim de se obter um programa de temperatura adequado para as determinações por GF AAS foi necessário, primeiramente, a escolha da condição de secagem e a avaliação das temperaturas de pirólise (Tp) e atomização (Ta) dos elementos para, posteriormente, otimizar o método de preparo da amostra proposto. Para este primeiro estudo, as microextrações foram preparadas conforme item 2.4.1 e os extratos obtidos, assim como as soluções padrão de cada elemento, foram usados para a otimização do programa de temperatura do forno, visando a obtenção de melhores sinais de absorvância na determinação dos metais. As soluções aquosas de padrões de Cu, Ni e Pb foram preparadas nas concentrações de 15, 25 e 30 µg L⁻¹, respectivamente (Figura 1).

Para as determinações do Pb por GF AAS foi avaliada a necessidade do uso de modificador de matriz para melhorar e uniformizar o comportamento térmico deste metal ao longo do programa de aquecimento. Para avaliação deste parâmetro foi utilizado o modificador de matriz nitrato de paládio Pd(NO₃)₂ nas concentrações de 0, 250, 500, 750 e 1000 mg L⁻¹ para as determinações do Pb em solução de padrão aquoso de 30 µg L⁻¹ e no extrato aquoso obtido pela MIQE. A concentração de 250 mg L⁻¹ foi a que resultou em maior sinal de absorvância e a que foi escolhida para utilização no estudo (Figura 1).

As otimizações das etapas de secagem, pirólise e atomização permitiram a definição de um programa adequado de temperatura para cada elemento estudado. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

3.2. Otimização univariada dos parâmetros da MIQE

3.2.1. Estudo da influência do volume de solução extratora na MIQE

A MIQE teve como proposta a miniaturização do procedimento de EIQE desenvolvida por CASSELLA e colaboradores (2010) para o preparo de amostras de diesel em determinações de metais por GF AAS, no qual utilizou-se para o preparo da emulsão uma mistura de 10 mL de amostra e 2 mL de fase aquosa extratora contendo ácido nítrico 10 % (v/v) e Triton X-114 7 % (m/v). Neste caso,

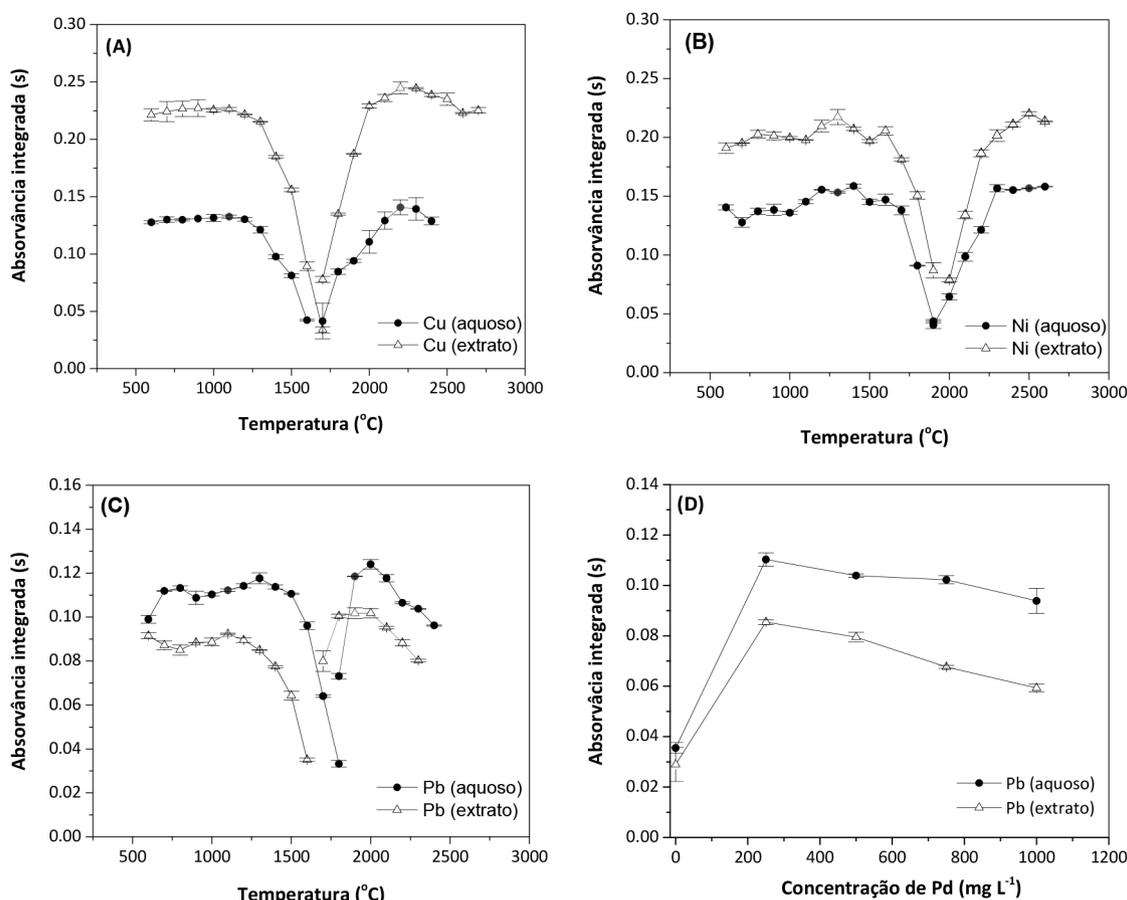


Figura 1. Curvas de pirólise e atomização do (A) Cu, (B) Ni e (C) Pb e (D) influência da [Pd], 0 a 1000 mg L⁻¹, na determinação do Pb de solução de padrão aquoso (30 µg L⁻¹) e extrato aquoso obtido por MIQE (Tp 600 °C e Ta 2100 °C)

Tabela 3. Programa de temperatura otimizado para determinação de Cu, Ni e Pb em amostras de óleo diesel após preparo da amostra por MIQE

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Vazão de argônio (L min ⁻¹)
Secagem	50	5	0	0,3
	500	30	10	0,3
Pirólise (Tp)	1100 (Cu)	5	3	0,3
	1300 (Ni)	5	3	0,3
	1100 (Pb)	5	3	0,3
Atomização (Ta)	2200 (Cu)	1	3	0
	2500 (Ni)	1	3	0
	1900 (Pb)	1	3	0
Limpeza	2500 (Cu e Pb)	2	0	0,3
	2600 (Ni)	2	0	0,3

a redução dos volumes de amostra e de fase extratora envolvidos na emulsão foi fundamental para atendimento da proposta do trabalho.

Para o desenvolvimento do método proposto foram avaliadas emulsões preparadas com volumes de solução extratora de 100 a 500 µL, composta por Triton X-114 7 % (m/v) em meio de HNO₃ 2,8 mol L⁻¹, e um volume fixo de amostra de 1,5 mL (Figura 2).

Os resultados obtidos mostraram que, mesmo com a redução do volume de solução extratora, as extrações apresentam eficiências semelhantes em toda a faixa estudada. A aplicação da ANOVA de um fator, para comparação dos resultados obtidos com a variação de volumes de fase extratora, mostrou que não houve diferença estatística nos resultados de Cu e Ni na faixa de volume estudada. No caso do Pb houve diferença estatística entre os resultados, sendo

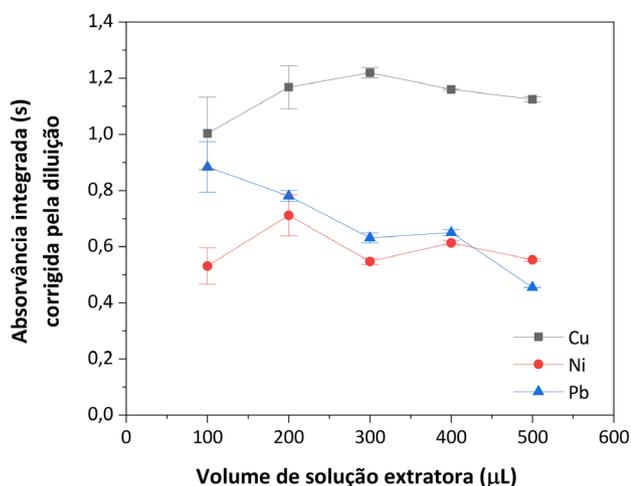


Figura 2. Influência do volume de solução extratora (100 a 500 µL) na extração do Cu, Ni e Pb por MIQE

também possível visualizar graficamente uma maior variação dos mesmos (Figura 2). Este resultado se deve provavelmente à baixa concentração do Pb na amostra associada a um maior limite de quantificação deste elemento em comparação com os obtidos para Cu e Ni. Outro fator importante a se considerar é que, ao se utilizar pequenos volumes, como 100 e 200 µL, a separação das fases, feita com o auxílio da micropipeta, fica mais difícil, pois o volume de fase aquosa é muito pequeno e a recuperação ainda menor, cerca de 70 e 170 µL, respectivamente. Este fato influencia na precisão da análise, conforme observado pelos maiores desvios obtidos nesta faixa quando comparados ao uso de volumes acima de 300 µL. Os resultados de absorvância integrada mostrados no gráfico foram corrigidos pela diluição ocorrida em cada volume para possibilitar a comparação da eficiência da extração nas diferentes condições estudadas.

Uma grande limitação da maioria dos métodos de microextração líquido-líquido é a dificuldade de se coletar a fase extraída e transferi-la de forma eficiente para o instrumento onde será feita a medição analítica.²²⁻²⁴ O uso de volumes abaixo de 50 µL, por exemplo, tornam-se úteis para técnicas que permitam a análise de microvolumes e sejam multielementares, ou para aplicações em que seja satisfatória uma medida única de apenas um elemento. No caso do uso de técnicas monoelementares, como GF AAS, para a determinação de mais de um elemento, com medições em replicata, o sistema de microextração precisa dispor de um volume mínimo possível para atender a essa demanda. No caso deste estudo, o menor volume usado de solução extratora foi de 100 µL, que permitiu a separação de fases, através da utilização de uma micropipeta, e a determinação dos três analitos por GF AAS. Devido ao pequeno volume recuperado de fase extratora (cerca de 70 µL), as determinações só foram possíveis, neste caso, devido ao fator de enriquecimento (volume de amostra / volume de solução extratora) de quinze vezes, o que levou à necessidade de uma diluição da amostra antes da medição.

O volume escolhido para dar sequência ao estudo foi de 300 µL, pois possibilitou uma adequada separação das fases, com auxílio de micropipeta, e também, por permitir que a fase aquosa recuperada após a extração fosse coletada diretamente pelo amostrador automático do instrumento para as determinações dos três elementos, com medições em duplicata. Este fator é de grande importância para técnicas monoelementares como GF AAS. Nesta condição, o fator de enriquecimento obtido foi de cinco vezes, favorecendo a detecção dos metais.

3.2.2. Estudo da influência da concentração de ácido nítrico na MIQE

O ácido desempenha uma função importante na extração dos metais presentes no óleo, pois desloca os metais das estruturas orgânicas promovendo a transferência dos mesmos para a fase aquosa.^{15,20,21} Além disso, o uso do ácido nas emulsões preparadas com combustíveis tem como grande vantagem a dissolução de pequenas partículas metálicas presentes, fato que não ocorre ao se utilizar a diluição com solvente, método de preparo de amostra de referência para este tipo de produto.^{4,25}

Diante da importância da ação do ácido na extração dos metais provenientes de amostras emulsionadas, foi realizado o estudo da influência da concentração do ácido nítrico na microextração proposta, empregando uma faixa de concentração entre 0,7 a 8,4 mol L⁻¹. A emulsão foi preparada com 1,5 mL de óleo diesel e 300 µL de solução extratora (contendo o ácido nítrico nas diferentes concentrações e Triton X-114 a 7 % (m/v)).

Foi observado no experimento que a variação da concentração do ácido não teve grande influência na extração do Pb e do Cu, porém mostrou ser um fator importante para a extração do Ni, sendo possível perceber um aumento da eficiência da extração em função do aumento da concentração do ácido do meio.

No estudo mostrado por CASSELLA et al. (2010), a utilização de ácido nítrico na concentração de 1,4 mol L⁻¹, por EIQE, foi capaz de promover a migração do Cu, Ni, Fe e Pb do óleo diesel para a fase aquosa de forma eficiente e sem prejudicar o processo de quebra da emulsão, favorecendo a separação das fases.²⁰ Todavia, no presente estudo verificou-se uma grande influência da concentração do ácido na extração do Ni e nenhuma influência nos tempos de quebra de emulsão. A emulsão formada com homogeneização manual dos componentes apresentou a quebra de forma quase imediata após cessar a agitação, porém foi estabelecido um tempo mínimo de 10 minutos a 80 °C como condição padrão de aplicação do método, garantindo assim uma separação adequada das fases para todas as amostras.

A concentração de compromisso de ácido nítrico escolhida para a microextração dos três metais foi 7,0 mol L⁻¹ por ser uma condição adequada para todos os elementos estudados (Figura 3). Para todos os gráficos dos experimentos a seguir, foi adotado o sinal relativo como

sendo o resultado da razão entre os sinais obtidos (A_t) pelo maior sinal adquirido durante o experimento (A_0).

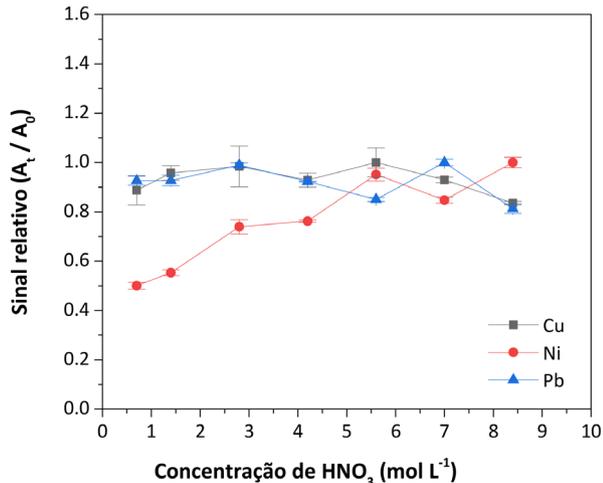


Figura 3. Influência da concentração de HNO₃ na extração de Cu, Ni e Pb por MIQE

3.2.3. Estudo da influência da concentração do surfactante Triton X-114 na MIQE

A influência da concentração do surfactante Triton X-114 foi avaliada entre 2,5 e 10,0 % (m/v) (em meio de ácido nítrico 7,0 mol L⁻¹) e foi possível perceber que este fator não interferiu nos resultados da microextração dos metais e nem o tempo de quebra da emulsão. O resultado observado já era esperado de acordo com a literatura, visto que o surfactante não participa diretamente do mecanismo da extração, mas ajuda a promover a emulsificação do sistema, favorecendo a interação entre as fases orgânica e a solução extratora por diminuir a tensão interfacial entre elas, o que colabora com o processo de extração, conforme relatado por CASSELLA et al., 2010 e 2011.^{20,26} Sendo assim, a concentração de surfactante escolhida para continuar o estudo foi 2,5 % (m/v), a concentração mais baixa estudada, pois permite a formação adequada da emulsão e evita uso desnecessário do surfactante (Figura 4).

3.2.4. Estudo da influência dos ácidos nítrico e clorídrico na extração dos analitos por MIQE

Os ácidos nítrico e clorídrico são muito empregados em processos de abertura de amostra e embora sejam ácidos fortes apresentam características distintas quanto ao uso. O ácido nítrico é um agente oxidante muito utilizado na digestão de amostras orgânicas, pois degrada a matéria orgânica e libera os elementos químicos presentes na forma de nitratos, solúveis em meio aquoso. Já o ácido clorídrico, não possui propriedades oxidantes e reage com a maioria dos cátions metálicos de transição formando complexos ou cloretos metálicos solúveis em água, sendo, por isso, comumente utilizado na dissolução de metais e ligas, sais de carbonatos, fosfatos, alguns óxidos e alguns sulfatos.²⁷

O uso do meio ácido nas extrações induzidas por quebra de emulsão não tem como objetivo a dissolução completa da

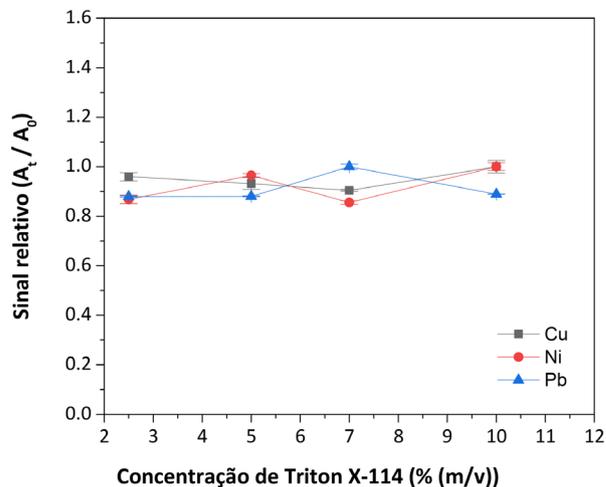


Figura 4. Influência da concentração de Triton X-114 na extração de Cu, Ni e Pb por MIQE

amostra como normalmente ocorre nos métodos clássicos de decomposição de amostra, contudo é necessário que o meio favoreça a migração dos metais presentes na fase orgânica para a fase aquosa. Neste contexto, o ácido clorídrico foi avaliado como componente da solução extratora em substituição ao ácido nítrico. O estudo buscou avaliar o comportamento da extração dos analitos em condição oxidante (HNO₃) e não oxidante (HCl), visando um melhor entendimento do processo de extração. As concentrações de ácido clorídrico testadas foram de 0,6 a 7,2 mol L⁻¹, em solução de Triton X-114 2,5 % (m/v) (Figura 5).

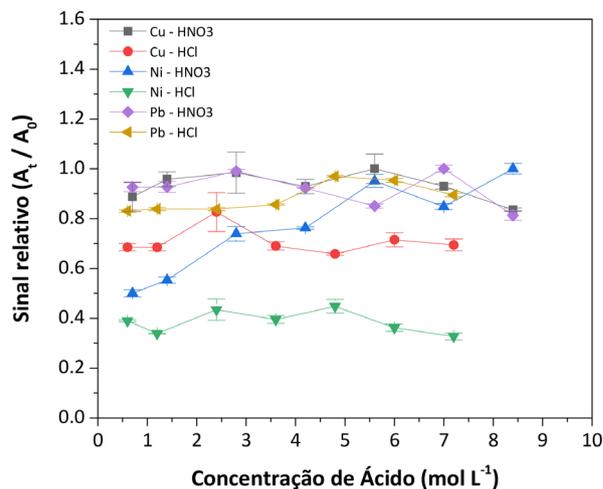


Figura 5. Influência do uso de ácido clorídrico e ácido nítrico, em diferentes concentrações, na extração de Cu, Ni e Pb por MIQE

Não foi observada alteração significativa na extração do Pb com a mudança do tipo de ácido utilizado na microextração, assim como verificado na avaliação de outros parâmetros. Deste modo, pôde-se constatar que o Pb é extraído, tanto pela ação do ácido clorídrico, quanto pelo ácido nítrico.

As eficiências de extração do Cu e do Ni nas microextrações preparadas com ácido clorídrico foram significativamente menores do que as obtidas com o uso do

ácido nítrico. Neste contexto, foi mantida a escolha do ácido nítrico como componente da solução extratora para garantir que os três elementos sejam disponibilizados no meio, fator essencial para aplicação das técnicas analíticas abordadas neste trabalho. Independentemente do ácido empregado, a quebra da emulsão ocorreu em até 10 minutos.

3.2.5. Estudo da influência do tempo de homogeneização nas microextrações preparadas com ácido clorídrico

Os resultados obtidos com a microextração de Cu e Ni preparadas com ácido clorídrico apresentaram, em média, valores entre 24 e 47 % menores que os observados nas microextrações com ácido nítrico. Para ambos os casos, a homogeneização da amostra foi realizada de forma manual com duração de 15 segundos. Porém, devido à diferença entre os resultados, foi avaliado o tempo de homogeneização da emulsão preparada com ácido clorídrico, com o intuito de verificar se um maior tempo de contato entre as fases levaria a um aumento da extração desses elementos. Foram testados os tempos de agitação mecânica de 0, 30, 60 e 120 minutos. Todos os experimentos foram realizados com agitação manual e posterior agitação mecânica, e as emulsões foram preparadas com 1,5 mL de óleo diesel e 300 µL de solução aquosa extratora contendo ácido clorídrico 6,0 mol L⁻¹ e Triton X-114 2,5 % (m/v). A quebra da emulsão ocorreu de forma quase imediata após cessar a agitação mecânica.

O teste realizado permitiu verificar que a variação do tempo de agitação não proporcionou nenhuma alteração na eficiência da microextração, como mostrado na Figura 6. Desta forma, comprovou-se que o tempo de contato entre as fases não promove melhoria na eficiência de extração, sendo a diferença nos resultados observados devida unicamente ao tipo de ácido empregado.

3.2.6. Aplicação nas amostras

3.2.6.1. Estratégia de calibração

A condição adequada de calibração para aplicação do método, foi avaliada através do preparo e comparação das curvas de calibração externa preparadas com padrões inorgânicos aquosos e curvas de adição de analito. As faixas de concentração utilizadas foram: 0 a 25; 0 a 50 e 0 a 75 µg L⁻¹ para Cu, Ni e Pb, respectivamente. As inclinações das curvas de calibração em meio aquoso e por adição de analito não apresentaram diferenças estatísticas, de acordo com o teste t-Student, para um nível de confiança de 95%,

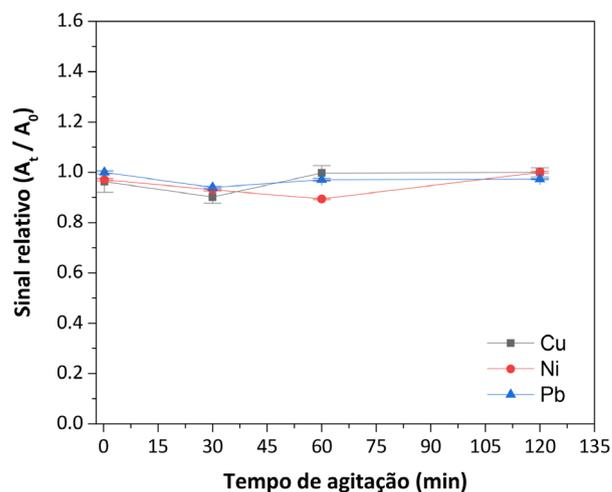


Figura 6. Influência do tempo de homogeneização da emulsão preparada com ácido clorídrico na extração de Cu, Ni e Pb por MIQE

mostrando que não houve interferência não espectral e, possibilitando assim, o uso de calibração externa com soluções de padrão aquoso dos analitos para determinação dos metais na fase extratora proveniente da MIQE.

3.2.6.2. Parâmetros de mérito do método analítico

Alguns parâmetros importantes, como os limites de detecção e quantificação, e a linearidade (coeficiente de determinação, r^2), do método desenvolvido foram determinados, visando fornecer a condição para aplicabilidade do método proposto. As curvas de calibração utilizadas para a quantificação do Cu, Ni e Pb nas amostras comerciais de diesel foram preparadas nas seguintes faixas lineares: cobre de 5 a 50 µg L⁻¹, níquel de 5 a 50 µg L⁻¹, chumbo de 15 a 75 µg L⁻¹, e os coeficientes de determinação obtidos foram acima de 0,9994. O limite de detecção foi obtido empregando o critério 3,3 σ/S da medida da solução do branco e o limite de quantificação obtido pelo critério 10 σ/S (sendo σ o desvio padrão de 10 medidas independentes da solução do branco e S o coeficiente angular da curva de calibração). Os limites de detecção e quantificação do método foram calculados considerando o uso de 1,5 mL de amostra de óleo diesel e 0,3 mL de solução extratora. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

3.2.6.3. Aplicação da metodologia nas amostras comerciais

Para avaliar a metodologia proposta, a MIQE foi aplicada a cinco amostras comerciais de diesel, sendo três do

Tabela 4. Parâmetros de mérito para as determinações de Cu, Ni e Pb por GF AAS

Parâmetros	Cu	Ni	Pb
Equação da curva analítica	$A = 0,0109 C + 0,00645$	$A = 0,0085 C + 0,0003$	$A = 0,0028 C + 0,0035$
r^2	0,9992	0,9995	0,9997
LD (µg L ⁻¹)	0,6	0,4	2
LQ (µg L ⁻¹)	2	1	7
LD do método (ng g ⁻¹)	0,1	0,08	0,5
LQ do método (ng g ⁻¹)	0,3	0,2	1

Tabela 5. Resultados obtidos nas determinações de Cu, Ni e Pb, ng g⁻¹, de amostras de óleos diesel por GF AAS (extração dos analitos por MIQE) e introdução direta no ICP-MS (diluição da amostra com xileno e butanol). Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3)

Amostra	GF AAS Cu	ICP-MS Cu	GF AAS Ni	ICP-MS Ni	GF AAS Pb	ICP-MS Pb
D1	9,47 ± 0,31	14,6 ± 0,22	4,15 ± 0,15	5,53 ± 0,57	7,61 ± 0,088	7,59 ± 1,5
D2	483 ± 14	577 ± 4,2	5,09 ± 0,53	4,91 ± 0,42	13,8 ± 0,94	34,0 ± 1,0
D3	20,5 ± 1,4	23,6 ± 2,8	3,22 ± 0,15	1,44 ± 0,05	<LQ	1,94 ± 0,063
D4	33,8 ± 1,6	44,2 ± 5,7	4,99 ± 1,1	3,59 ± 0,07	<LQ	1,30 ± 0,34
D5	119 ± 6,2	137,3 ± 0,9	3,98 ± 0,89	2,55 ± 0,11	1,45 ± 0,16	1,25 ± 0,34

*LQ = Limite de quantificação

tipo S10 e duas do tipo S500, para determinação dos teores de Cu, Ni e Pb. Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com os obtidos pelo método tomado como referência por ICP-MS e são mostrados na Tabela 5.

Os métodos foram comparados através do teste *t* pareado e, nesta situação, o valor crítico de *t* foi igual a 2,7764 (com 4 graus de liberdade) para Cu, Ni e 4,3027 (com 2 graus de liberdade, pois não foram considerados para o cálculo os resultados que ficaram abaixo do LD) para o Pb, enquanto os valores de *t* calculado para estes elementos foram 1,5264; 1,1710 e 0,9837, respectivamente. Os valores de *t* calculados foram menores que os valores críticos, o que mostra que não há diferença estatística significativa (nível de confiança de 95 %) entre as concentrações de Cu, Ni e Pb determinadas pelas duas técnicas. Ou seja, embora algumas amostras tenham apresentado diferenças nos resultados obtidos, no geral não existe diferença significativa entre os 2 métodos.

Em termos de reagentes utilizados houve uma redução significativa dos volumes empregados na MIQE quando comparados com o estudo de referência que aplicou a EIQE. No estudo de referência foram utilizados 10 mL de óleo diesel e 2,0 mL de fase aquosa (contendo HNO₃ 1,4 mol L⁻¹ e Triton X-114 7 % (m/v)), enquanto na condição otimizada no método proposto foram utilizados 1,5 mL de óleo diesel e 0,3 mL de fase aquosa (contendo HNO₃ 7,0 mol L⁻¹ e Triton X-114 2,5 % (m/v)).

4. Conclusão

O método de preparo da amostra proposto no trabalho, MIQE, permitiu uma análise simples e rápida do óleo diesel, comparado ao método da EIQE, mesmo diante da complexidade da matriz, mostrando ser um excelente método de preparo da amostra.

O estudo evidenciou que o volume da fase aquosa extratora e a concentração de ácido nítrico são os parâmetros que mais influenciam a microextração, dentre os fatores estudados, e que não é adequado o uso do ácido clorídrico em substituição ao ácido nítrico para fins de extração do Cu e Ni.

As principais vantagens do método desenvolvido são: a redução dos volumes de amostra e reagentes utilizados em

relação à técnica de EIQE; a facilidade de preparo e a rapidez da quebra da emulsão, viabilizado pelo uso de menores quantidades dos componentes; a pré-concentração do analito; o uso de calibração externa com soluções de padrões inorgânicos aquosos; além do fato de não ser necessário uso de solventes tóxicos e de acessórios específicos para a introdução de solventes orgânicos no equipamento.

O método proposto, MIQE, aplicado às determinações de Cu, Ni e Pb em óleo diesel por GF AAS apresentou desempenho satisfatório para Cu, Ni e Pb quando comparado com as determinações realizadas pelo método tomado como referência por ICP-MS.

Referências Bibliográficas

1. Sítio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Resolução n°50 de 23 de dezembro de 2013. Diário oficial da União, de 24 de dezembro de 2013. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>>. Acesso em: 27 janeiro 2022.
2. Sítio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-contenido/dados-abertos/anuario-estatistico-2020-dados-abertos>> Acesso em: 10 março 2021.
3. Sítio da Petrobras distribuidora. Disponível em: <<https://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-seu-veiculo/petrobras-diesel-grid/oleo+diesel>> Acesso em: 10 março de 2021.
4. Sítio da ASTM International. Standard Test Method for determination of trace elements in middle distillate fuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). D7111-11. 2011. Disponível em: <<https://www.astm.org/d7111-11.html>>. Acesso em: 27 janeiro 2022.
5. Burguera, J. L.; Burguera, M.; Pretreatment of oily samples for analysis by flow injection-spectrometric methods. *Talanta* **2011**, 83, 691. [Crossref] [PubMed]
6. Carasek, E.; Tonjes, J. W.; Scharf, M.; Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de microextração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. *Química Nova* **2002**, 25, 748. [Crossref]
7. Andruch, V.; Burdel, M.; Kocurova, L.; Sandrejva, J.; Balogh, I. S.; Application of ultrasonic irradiation and vortex agitation in solvent microextraction. *Trends in Analytical Chemistry* **2013**, 49, 1. [Crossref]

8. Hu, B.; He, M.; Chen, B.; Xia, L.; Liquid phase microextraction for the analysis of trace elements and their speciation. *Spectrochimica Acta Part B* **2013**, *86*, 14. [[Crossref](#)]
9. Viana C.; Bohrer, D.; Carvalho, L. M.; Nascimento P. C.; Rosa, M. B.; Emulsified systems for metal determination by spectrometric methods. *Trends in Analytical Chemistry* **2014**, *53*, 49. [[Crossref](#)]
10. Bakircioglu, D.; Topraksever, N.; Kurtulus, Y. B.; Separation / Preconcentration System Based on Emulsion- induced Breaking Procedure for Determination of Cadmium in Edible Oil Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Food Analytical Methods* **2015**, *8*, 2178. [[Crossref](#)]
11. Pessoa, H. M.; Lyra, F. H.; Castro, E. V. R.; Campos. R. C.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Comparison of different Pre-treatment procedures for the determination of chromium in crude oils samples by GF AAS. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, *23*, 1421. [[Crossref](#)]
12. Kokosa, J. M.; Advances in solvent-microextraction techniques. *Trends in Analytical Chemistry* **2013**, *43*, 2. [[Crossref](#)]
13. Nomngongo, P. N.; Ngila, J.C. Msagati, T. A. M.; Moodley, B.; Chemometric optimization of hollow fiber-liquid phase microextraction for preconcentration of trace elements in diesel and gasoline prior to their ICP-OES determination. *Microchemical Journal* **2014**, *114*, 141. [[Crossref](#)]
14. Nomngongo, P. N.; Ngila, J. C.; Determination of trace Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in diesel and gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample clean up with hollow fiber solid phase microextraction system. *Spectrochimica Acta Part B* **2014**, *98*, 54. [[Crossref](#)]
15. Caldas, L. F. S.; Brum, D. M.; Paula, C. E. R. da; 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. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
16. 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. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
17. 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. *Microchemical Journal* **2014**, *117*, 172. [[Crossref](#)]
18. He, Y.; Zhao, F.; Zhou Y.; Ahmad, F.; Ling Z.; Extraction induced by emulsion breaking as a tool for simultaneous multi-element determination in used lubricating oils by ICP-MS. *Analytical Methods* **2015**, *7*, 4493. [[Crossref](#)]
19. Leite, C. C.; Jesus, A. de; Kolling, L.; Ferrão, M. F.; Samios, D.; Silva, M. M.; Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **2018**, *142*, 62. [[Crossref](#)]
20. Cassella, R. J.; Brum, D. M.; Paula, C. E. R. de; 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. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, *25*, 1704. [[Crossref](#)]
21. 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. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, *27*, 364. [[Crossref](#)]
22. Dadfarnia, S.; Shabani, A, M, H.; Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals - A review. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *658*, 2, 107. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
23. Pena-Pereira, F.; Lavilla, I; Bendicho, C.; Liquid-phase microextraction approaches combined with atomic detection: A critical review. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *669*, 1. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
24. Calle, I de la; Pena-Pereira, F.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; Liquid-phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: A review. *Analytica Chimica Acta* **2016**, *936*, 12. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
25. Leite, C. C.; Zmozinski, A. V.; Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; Determination of Fe, Cr and Cu in used lubricating oils by ET AAS using a microemulsion process for sample preparation. *Analytical Methods* **2015**, *7*, 3363. [[Crossref](#)]
26. Cassella, R. J.; Brum, D. M.; Lima, C. F.; Caldas, L. F. S; Paula, C. E. R. de.; Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *690*, 79. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
27. Nogueira, A. R. de A.; VII Encontro nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa, Jaguariúna, São Paulo, Brasil, 2003. [[Link](#)]