

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CÂMPUS MEDIANEIRA**

**CRISTIANE WITCEL SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO EMPREGANDO  
MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE  
REVERSA PARA DETERMINAÇÃO DE Ca, Mg, Na e K EM DIESEL**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS  
PPGTAMB**

**MEDIANEIRA**

**2021**

**CRISTIANE WITCEL SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO EMPREGANDO  
MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE  
REVERSA PARA DETERMINAÇÃO DE Ca, Mg, Na e K EM DIESEL**

DEVELOPMENT OF METHOD EMPLOYING DISPERSIVE LIQUID-NET LIQUID IN  
REVERSE FOR DETERMINATION OF Ca, Mg, Na and K IN DIESEL

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores.  
Coorientadores: Dr. Eduardo Eyng.  
Dra. Rochele Sogari Picoloto

**MEDIANEIRA**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



CRISTIANE WITCEL

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO EMPREGANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE REVERSA  
PARA DETERMINAÇÃO DE CA, MG, NA E K EM DIESEL**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 30 de Março de 2017

Prof Eder Lisandro De Moraes Flores, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Oldair Donizeti Leite, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Paola De Azevedo Mello, Doutorado - Universidade Federal de Santa Maria (Ufsm)

Prof.a Rochele Sogari Picoloto, Doutorado - Universidade Federal de Santa Maria (Ufsm)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 16/11/2021.

Dedico este trabalho integralmente aos meus pais Osmar Vargas Witcel e Sirlei Ferreira que não mediram esforços para me darem uma ótima educação e ao meu esposo Silas Santos que esteve comigo me apoiando em todos os momentos desses últimos dois anos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira, pela oportunidade de participação do programa e desenvolvimento desse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. **Éder Lisandro de Moraes Flores**, pela dedicação e paciência em orientar durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. **Eduardo Eyng**, pela expressiva ajuda neste trabalho e pelos conhecimentos a mim repassados desde a graduação até a pós-graduação.

A minha coorientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. **Rochele Sogari Picoloto**, pelas contribuições para o desenvolvimento do trabalho.

A minha colega de mestrado **Nathieli Thomas**, que me ajudou em todos os momentos que não pude estar presente no laboratório.

Aos professores Prof. Dr. **Paulo Rodrigo Stival Bittencourt** e **Prof. Dr. Odair**, pela participação no exame de qualificação, defesa de dissertação contribuindo imensamente com sugestões e esclarecimento de dúvidas.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> **Paola de Azevedo Mello** pela presença e contribuições na defesa da dissertação.

A minha colega **Emilene de Carvalho Lourenço** pelas contribuições no desenvolvimento da pesquisa.

A aluna de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira **Pamella Custodio**, pelo auxílio na parte experimental do trabalho.

A todos meus colegas do PPGTAMB que me deram a oportunidade de conhecê-los e descobrir pessoas tão diferentes entre si, mas com objetivos e metas em comum.

Aos meus familiares pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (**CAPES**) – Código de Financiamento 01.

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método empregando microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) para extração e pré-concentração de Na, K, Ca e Mg em amostras de diesel, para posterior determinação por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Na etapa de extração e pré-concentração dos analitos empregou-se mistura de dois solventes, dispersor e extrator. A extração dos analitos ocorreu após adição da mistura de dispersor/extrator e a fase sedimentada formou-se mediante centrifugação. Em análises preliminares verificou-se a não necessidade da utilização do ultrassom na extração dos analitos e também foi fixado o tempo de centrifugação em 10 minutos. Em seguida foi realizado planejamento experimental completo  $2^{5-2}$ . No planejamento fatorial fracionado, 5 variáveis foram estudadas, sendo: temperatura para extração dos analitos (X1: 60; 70 e 80 °C); massa das amostras (X2: 5; 10 e 15 g); volume da mistura dispersor/extrator (X3: 0,5; 1,0 e 1,5 mL); concentração do agente extrator (X4: 1,0; 1,5 e 2,0 mol·L<sup>-1</sup>) e proporção do agente dispersor em relação ao agente extrator (X5: 60; 70 e 80%, v/v), e pela análise de efeitos verificou-se que as variáveis X1 e X2 apresentaram efeitos significativos, as mesmas foram estudadas no DCCR nos níveis X1: 60; 63; 70; 77 e 80 °C, e X2: 5; 6; 8,5; 11 e 12 g. Já as variáveis X3, X4 e X5 foram fixadas em 1,0 mL; 1 mol·L<sup>-1</sup> e 80%, respectivamente. Com a análise do DCCR foi obtido um modelo, o qual foi validado experimentalmente. Pela superfície de resposta obteve-se os valores ótimos para Temperatura 72,06 °C e Massa de amostra 10,34g. Os limites de quantificação para Na, K, Ca e Mg para este método foram 0,13; 0,27; 0,17 e 0,02 mg·kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A exatidão foi avaliada por meio de ensaios de recuperação e os valores obtidos ficaram entre 96,55% e 103,45% com RSD inferior ou igual a 5% para todos os analitos. O método foi aplicado a 6 amostras diferentes de diesel, sendo considerado viável para a determinação de Na, K, Ca e Mg.

**Palavras-chave:** RP-DLLME; metais; óleo diesel; F AAS.

## ABSTRACT

A reverse-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) method was developed for the extraction and pre-concentration of Na, K, Ca and Mg in diesel oil for further determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). For the extraction of the analytes a mixture of two solvents, dispersant / extractor was used. The extraction of the analytes occurred after addition of the dispersant / extractor mixture and the sedimented phase was formed by centrifugation. Preliminary analyzes showed that there is no need to use ultrasound in the extraction of analytes. The spin time was set to 10 minutes. Then, complete experimental planning  $2^{5-2}$  was performed. In the fractional factorial design, we studied: temperature for extraction of the analytes (X1: 60, 70 and 80 °C); mass of samples (X2: 5, 10 and 15 g); volume of the dispersant / extractor mixture (X3: 0.5, 1.0 and 1.5 mL); (X4: 1.0, 1.5 and 2.0 mol·L<sup>-1</sup>) and dispersant / extractor ratio (X5: 60, 70 and 80%, v/v). By the analysis of effects it was verified that X1 and X2 had significant effects, they were studied in the DCCR at levels X1: 60; 63; 70; 77 and 80 °C, and X2: 5; 6; 8.5; 11 and 12 g. The variables X3, X4 and X5 were fixed in 1.0 mL; 1 mg·L<sup>-1</sup> and 80%, respectively. With the analysis of the DCCR, a model was obtained, which was experimentally validated. From the response surface, the optimal values for Temperature 72.06 °C and Sample Mass 10.34 g were obtained. The analytical calibration curves were linear between 0.1 and 2.0 mg L<sup>-1</sup>. The quantification limits for Na, K, Ca and Mg for this method were 0.13; 0.27; 0.17 and 0.02 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively. Accuracy was assessed by means of recovery trials ranging from 96,55 to 103,45% with RSD less than or equal to 5%. The method developed was considered feasible for the determination of Na, K, Ca and Mg.

**Key-words:** RP-DLLME; metals; diesel oil; F AAS.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |     |
|---|-----|
| Figura 1 - Esquema geral de um espectrômetro de absorção atômica com chama (F AAS).....   | 199 |
| Figura 2 - Esquema da sequência do procedimento geral para DLLME .....  | 22  |
| Figura 3 - Esquema do procedimento geral para RP-DLLME .....  | 24  |
| Figura 4 - Efeito do uso de ultrassom na recuperação do Na, K, Ca e Mg para amostras de óleo diesel comercial.. .....   | 40  |
| Figura 5 - Efeito do uso de diferentes tempos de centrifugação na recuperação de Na, K, Ca e Mg para amostras de óleo diesel comercial.....                               | 41  |
| Figura 6 - Gráfico da interação das variáveis temperatura de extração (X1) e concentração da extração (X4) .....  | 45  |
| Figura 7 – Gráfico de pareto de efeito principal padronizado para o DCCR. ....  | 48  |
| Figura 8 – Gráfico de superfície de resposta obtido pelo DCCR usando variáveis codificadas X1 (temperatura de extração) e X2 (massa de amostra) versus RD (%) de Na ..... | 50  |
| Figura 9 – Teste de validação com 6 tipos diferentes de óleo diesel comercial .....   | 51  |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Limites internacionais permissíveis para Na, K, Ca e Mg em diesel por Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado. ....   | 17 |
| Tabela 2 - Condições de operação do instrumento para determinação de Na, K, Ca e Mg. ....  | 32 |
| Tabela 3 – Variáveis independentes e seus níveis codificados e reais usados para o planejamento fatorial fracionado (FFD). ....  | 35 |
| Tabela 4 - Densidades apresentadas pelo densímetro na amostra de diesel e na mistura dispersor/extrator (isopropanol/ácido nítrico). ....  | 39 |
| Tabela 5 - Delineamento fatorial fracionado 25-1 com valores reais e codificados para as diferenças das recuperações em relação a 100% dos metais Na, K, Ca e Mg em óleo diesel seguidas de suas relativas recuperações .... | 43 |
| Tabela 6 - Estimativa dos efeitos para a recuperação dos metais Na, Mg, Ca e K em diesel. ....   | 44 |
| Tabela 7 - Níveis reais e codificados utilizados no DCCR. ....   | 45 |
| Tabela 8 - Matriz do DCCR com valores reais e codificados para o estudo, a diferença das recuperações em relação a 100% para Na, Mg, Ca e K em diesel e suas relativas recuperações. ....                                    | 47 |
| Tabela 9 - Análise de Variância (ANOVA) para o elemento Na com intervalo de confiança de 95%. ....   | 49 |
| Tabela 10 - Condições ajustadas para aplicação de metodologia de RP-DLLME para a determinação de Na, K, Ca e Mg em amostras de óleo diesel. ....   | 52 |
| Tabela 11 - Coeficiente de correlação linear, equação da reta e faixa linear da curva de calibração externa para Na, K, Ca e Mg ....   | 52 |
| Tabela 12 - Limite de quantificação e detecção do método desenvolvido' ....  | 53 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                |   |
|----------------|---|
| ANOVA          | Análise de Variância (do inglês, <i>Analysis of Variance</i> )  |
| ANP            | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis   |
| DCCR           | Delineamento composto Central Rotacional  |
| DLLME          | Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (do inglês, <i>dispersive liquid-liquid microextraction</i> )  |
| DOE            | Delineamento do experimento   |
| ETAAS          | Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica, (do inglês, <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i> )             |
| F AAS          | Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês <i>flame atomic absorption spectrometry</i> )   |
| F AES          | Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (do inglês <i>flame atomic emission spectrometry</i> )  |
| HPLC           | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>high performance liquid chromatography</i> )   |
| ICP OES        | Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> ) |
| ICP-MS         | Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )                      |
| LD             | limite de detecção  |
| LLE            | Extração Líquido-Líquido (do inglês <i>liquid-liquid extraction</i> )   |
| LQ             | limite de quantificação   |
| MAE            | Extração Assistida por Micro-ondas (do inglês <i>microwave-assisted extraction</i> )  |
| NIST           | <i>National Institute of Standards and Technology</i>   |
| FFD            | Planejamento Fatorial Fracionado  |
| PMQC           | Programa de Monitoramento de Qualidade dos Combustíveis   |
| R <sup>2</sup> | coeficiente de correlação linear  |
| RP-DLLME       | Microextração Líquido-Líquido Dispersiva de Fase Reversa (do inglês <i>reverse phase dispersive liquid-liquid microextraction</i> )             |
| RSD            | Desvio Padrão Relativo (do inglês <i>relative standard deviation</i> )  |
| SPME           | Microextração em Fase Sólida (inglês, <i>solid-phase microextraction</i> )  |

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>13</b> |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>   | <b>15</b> |
| 2.1 ÓLEO DIESEL.....  | 15        |
| 2.1.1 Contaminantes no Óleo Diesel.....   | 16        |
| 2.2 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÓLEO DIESEL..                                | 16        |
| 2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS) .....                              | 18        |
| 2.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA ÓLEO DIESEL.....                                       | 21        |
| 2.3.1 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME).....                                   | 22        |
| 2.3.2 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva em Fase Reversa (RPDLLME).....                 | 23        |
| 2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS.....                                  | 26        |
| 2.4.1 Experimentos Fatoriais Completos.....   | 27        |
| <b>3 OBJETIVOS.....</b>   | <b>29</b> |
| 3.1 OBJETIVO GERAL.....   | 29        |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....  | 29        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>   | <b>30</b> |
| 4.1 INSTRUMENTAÇÃO.....   | 30        |
| 4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....   | 30        |
| 4.2.1 Limpeza das Vidrarias.....  | 31        |
| 4.2.2 Soluções para Calibração.....   | 31        |
| 4.3 AQUISIÇÃO E ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS.....  | 32        |
| 4.4 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES PARA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (F AAS)..... | 32        |
| 4.4.1 Calibração do Equipamento.....  | 32        |
| 4.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA PARA RP-DLLME...33                              |           |
| 4.5.1 Agente Extrator e Agente Dispensor.....   | 33        |
| 4.5.2 Tempo e Frequência do Ultrassom na Extração.....  | 33        |
| 4.5.3 Tempo de Centrifugação.....   | 33        |
| 4.5.4 Variáveis Estudadas no Planejamento e suas Faixas.....                                  | 33        |
| 4.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....  | 34        |
| 4.7 PROCEDIMENTO DE RP-DLLME UTILIZADO PARA A EXTRAÇÃO DE Na, K, Ca e Mg EM ÓLEO DIESEL.....  | 36        |
| 4.7.1 Adição de Analitos (padrão) nas Amostras.....   | 36        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.7.2 Procedimento de RP-DLLME para a Determinação de Na, K, Ca e Mg em Óleo Diesel.....     | 36        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>   | <b>38</b> |
| 5.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA PARA RP-DLLME.....                                | 38        |
| 5.1.1 Avaliação do Agente Extrator.....  | 38        |
| 5.1.2 Avaliação do Agente Dispersor.....   | 38        |
| 5.1.3 Avaliação da Influência do uso de Ultrassom.....                                       | 39        |
| 5.1.4 Tempo de Centrifugação.....  | 40        |
| 5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....   | 42        |
| 5.2.1 Planejamento Fatorial Fracionado ( $2^{5-1}$ ).....                                    | 42        |
| 5.2.2 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....                                   | 45        |
| 5.2.3 Teste de Validação Experimental do Modelo.....   | 50        |
| 5.3 APLICAÇÃO DE RP-DLLME EM DIESEL.....   | 51        |
| 5.3.1 Curvas de Calibração e Faixa Linear para Determinação de Na, K, Ca e Mg por F AAS..... | 52        |
| 5.3.2 Limites de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....                           | 53        |
| <b>6 CONCLUSÕES.....</b>   | <b>54</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>56</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel é um combustível fóssil de origem mineral, obtido a partir do refino do petróleo e é composto principalmente por carbono, hidrogênio e aditivos químicos (SANT'ANA *et al.*, 2007; MONTEIRO *et al.*, 2009; ANP, 2014).

A presença dos elementos Na, K, Ca e Mg no óleo diesel pode acarretar alguns problemas como: desestabilidade, acelerando seu processo de oxidação, corrosão de peças, deposição dos elementos no motor (SANT'ANA *et al.*, 2007; LOWENSTERN; REISMAN, 2011; AMAIS *et al.*, 2013), dentre outros

Assim é essencial a determinação dos metais Na, K, Ca e Mg, para evitar os problemas já citados e também identificar possíveis adulterações específicas que podem prejudicar a combustão e diminuir a vida útil das peças do motor. No óleo diesel, esses elementos geralmente encontram-se presentes em baixas concentrações, o que requer métodos com sensibilidade adequada, confiáveis e rápidas para a determinação destes mesmos (NOMNGONGO; NGILA, 2014).

O Brasil ainda não possui uma norma que determine qual metodologia que deve ser utilizada para determinar Na, K, Ca e Mg em óleo diesel e seus limites permissíveis. Entretanto, na Europa o teor desses elementos em diesel é estabelecido pela Norma EN 14538, sendo que a concentração de Sódio+Potássio e/ou Cálcio+Magnésio não pode exceder a  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a norma recomenda a utilização da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optics Emission Spectrometry*), porém, essa técnica utiliza diluição direta o que pode prejudicar a análise, tendo em vista, a alta viscosidade e carga orgânica da amostra, uma solução seria a decomposição por digestão via úmida, entretanto, esse procedimento pode prejudicar o limite de detecção do método, o que pode ocasionar a perda de analitos ou ainda, a contaminação da amostra durante o processo de diluição. Alternativamente, pode-se utilizar a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama, pois com essa técnica consegue-se determinar os presentes elementos em baixa concentração (F AAS, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*).

O óleo diesel possui alto teor de carbono e características físicas desfavoráveis a análise como alta viscosidade, sendo assim, se torna necessário um tratamento prévio das amostras de modo a convertê-los numa forma adequada para

a introdução dos instrumentos analíticos. Um método que pode ser utilizado é a (microextração líquido-líquido dispersiva de fase reversa (RP-DLLME, do Inglês *reverse phase dispersive liquid-liquid microextraction*). Esse método é de fácil operação, com elevado fator de recuperação e torna possível a transferência de analitos da matriz para uma fase aquosa, usando pequeno volume de solvente extrator, reduzindo o consumo de tempo na etapa de preparo de amostras (CABALLERO *et al.*, 2013; SPIETELUN *et al.*, 2014; FARAJZADEH *et al.*, 2014).

O planejamento experimental pode ser uma ferramenta de auxílio no tratamento de dados e avaliação de parâmetros de forma ainda mais rápida e simples, facilitando assim a interpretação dos dados que serão obtidos no estudo, através de um modelo matemático gerado a partir da análise de efeitos das variáveis estudadas. O tipo de planejamento a ser realizado depende do número de variáveis independentes envolvidas no processo, os mais utilizados são o planejamento fatorial fracionado e o delineamento composto central rotacional (DCCR) (RODRIGUES; IEMMA, 2014; SOUZA *et al.*, 2015).

O presente trabalho teve por objetivo desenvolver um método empregando a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para posterior determinação de Na, K, Ca e Mg em óleo diesel por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), com o uso de planejamento experimental para ajuste das condições operacionais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ÓLEO DIESEL

Segundo a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) Nº 45, de 25 de agosto de 2014, óleo diesel é um “combustível de uso rodoviário e não rodoviário, destinado a veículos e equipamentos dotados de motores do ciclo diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural” (ANP, 2014, p. 2).

O óleo diesel pode ser classificado como: óleo diesel A (sem adição de biodiesel), óleo diesel B (óleo diesel A com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente) e óleo diesel BX (óleo diesel A que contém biodiesel com teor superior ao estabelecido pela legislação vigente). A utilização do óleo diesel BX só é permitida para uso específico ou experimental conforme regulamentação da ANP (ANP, 2014).

O diesel é uma substância de origem mineral, obtido a partir do refino do petróleo, constituído por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, sua composição básica é de carbono (geralmente 9 a 20 átomos) e hidrogênio, mas pode conter também uma fração de enxofre, nitrogênio e oxigênio, substituídos em várias estruturas. Possui ponto de ebulição que varia entre 170 e 370 °C, sendo que as suas principais propriedades estão diretamente relacionadas à natureza do petróleo que lhe deu origem e ao processo de refino empregado no mesmo (MONTEIRO *et al.*, 2009; SANT'ANA *et al.*, 2007).

Os parâmetros de qualidade que regula o óleo diesel é estabelecido na Resolução ANP n. 65/2011, que tem por objetivo regulamentar as especificações dos óleos diesel para uso rodoviário. Entretanto, nesta resolução não há limites específicos para os metais Na, K, Ca e Mg em óleo diesel.

No Brasil, a lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 estabeleceu a incorporação de biodiesel ao diesel mineral (2% em 2005). Atualmente, são incorporados 7% de biodiesel no diesel segundo ANP Nº 7, de 19 de março de 2008 (ANP nº 7/08).

O consumo de óleo diesel no país, pode ser dividido em: transporte de insumos e produtos acabados (75%), agropecuário (15%) e geração de energia

elétrica (5%). O setor de transporte e insumos é um grande consumidor de óleo diesel, pois, é realizado de forma maciça por meio de veículos que utilizam como combustível diesel B (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

### 2.1.1 Contaminantes no óleo diesel

A ANP instituiu, em 2011, em nível nacional, o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), para acompanhar a qualidade dos combustíveis e biocombustíveis comercializados em postos revendedores varejistas. No primeiro trimestre de 2013, aproximadamente 28% deste combustível apresentou valores fora de especificação, isso indica a presença de contaminantes que podem acelerar a degradação do diesel, saturar prematuramente os filtros, causar danos na bomba de combustível, contribuir para a oxidação das partes metálicas do sistema e podem elevar o consumo de combustível (MONTEIRO *et al.*, 2009). Outro problema verificado por Nomngongo e Ngila (2014), em relação a presença de metais em óleo diesel, é o fato da poluição causada pela liberação dos metais no processo de queima do óleo diesel.

Levando em consideração todos os fatores citados anteriormente, a determinação de metais em óleo diesel, se torna imprescindível para garantia da qualidade do combustível, através desse pode ser realizado a prevenção de possíveis corrosões nas peças que compõe o motor a diesel e evitar falhas no motor, e também determinar adulterações específicas que podem prejudicar a combustão e diminuir a vida útil das peças do motor (NOMNGONGO; NGILA, 2014).

## 2.2 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÓLEO DIESEL

No Brasil não existe uma norma que determine qual metodologia deve-se utilizar para determinar Na, K, Ca e Mg em óleo diesel, nem valores de limites permissíveis estabelecidos. Entretanto, na Europa, a norma EN 14538 recomenda a utilização da ICP OES para determinação dos metais, mediante a diluição prévia do óleo diesel em querosene. Neste caso, a introdução direta de amostras com alta carga orgânica pode causar sobrecarga, extinção do plasma, instabilidade do sinal e

deposição de resíduos de carbono na tocha, prejudicando o desempenho do instrumento, além de reduzir o tempo de vida útil de alguns componentes (GRINDLAY *et al.*, 2006; IQBAL *et al.*, 2010). Na Tabela 1 são apresentados os limites permissíveis para Na, K, Mg e Ca em óleo diesel segundo a EN 14538.

Tabela 1 - Limites internacionais permissíveis para Ca, Mg, Na e K em óleo diesel por Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado.

| <b>Característica</b> | <b>Unidade</b>      | <b>Limite máximo</b> | <b>Norma recomendada (EN)</b> |
|-----------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------|
| Sódio + Potássio      | mg·kg <sup>-1</sup> | 5                    | 14538                         |
| Cálcio + Magnésio     | mg·kg <sup>-1</sup> | 5                    | 14538                         |

Fonte: Adaptado de EN 14538.

Para a determinação de metais em baixas concentrações algumas técnicas podem ser utilizadas: a oficial ICP OES e a ICP MS (Espectrometria de Plasma com Detector de Massas Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), pois possuem capacidade multielementar, ampla faixa linear e baixos limites de detecção, essas técnicas são baseadas na ionização de analitos em um plasma, que consiste em um gás parcialmente ionizado, sendo o gás argônio o mais utilizado (PICOLATO, 2014). Entretanto, essa técnica utiliza em seu processo, diluição direta o que pode prejudicar a análise, pois o óleo diesel possui alta viscosidade e carga orgânica, o que pode ser utilizado é a decomposição da amostra por digestão via úmida, mas, isso pode prejudicar o limite de detecção do método, podendo ter assim a perda de analitos ou/e a contaminação da amostra durante o processo de diluição (AMAIS *et al.*, 2013).

Em Souza (2007), as duas técnicas foram utilizadas com auxílio de planejamento fatorial, para determinar elementos-traço em óleo diesel. Neste estudo a preparação de amostra foi realizada na forma de emulsão com n-propanol. Com o planejamento fatorial verificou-se que as variáveis importantes eram massa de amostra na composição da emulsão. Os elementos determinados foram Cr, Mo, V e Ti. Os limites de detecção dos métodos foram da ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$  e  $\text{ng g}^{-1}$ , com recuperações entre 90% e 115%.

Alternativamente, para a determinação de Na, K, Ca e Mg também pode ser empregada a F AAS (espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), considerada uma técnica simples e de custo mais baixo quando comparada ao ICP OES, que pode ser utilizada para a

determinação de aproximadamente 70 elementos (L'VOV, 2005), mas de forma monoelementar.

### 2.2.1 Espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)

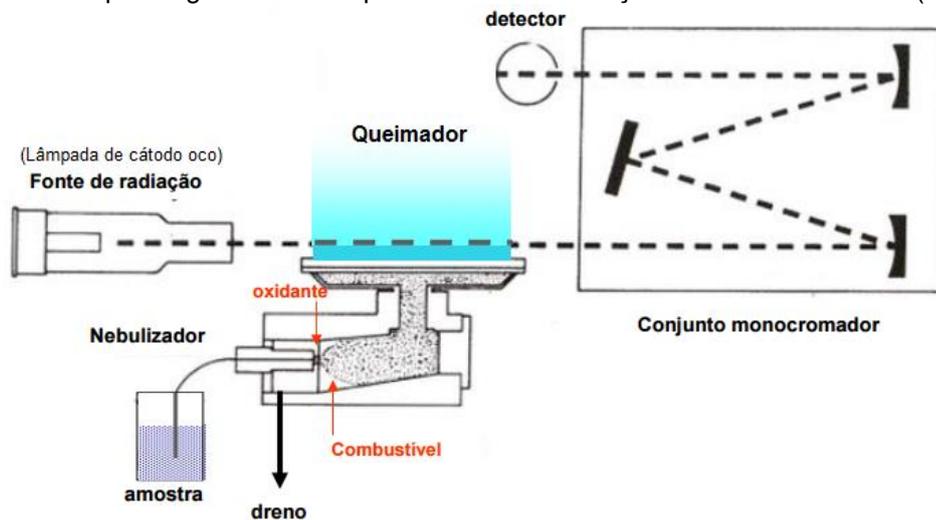
Na espectrometria atômica a quantificação dos analitos é baseada na medida da intensidade de sinais devido ao processo de absorção atômica, emissão atômica ou fluorescência atômica, conforme o elemento a ser determinado e a faixa de concentração. A maioria dos elementos pode ser quantificada com boa sensibilidade no modo absorção atômica, porém, Na e K são frequentemente determinados por emissão atômica (WELZ, 1999). O uso dessas técnicas é considerado uma ferramenta indispensável na área da química analítica, devido a sua alta exatidão, precisão, sensibilidade, seletividade, frequência analítica elevada e baixo custo relativo (LAJUNEN; PERÄMÄKI, 2004).

Na emissão atômica a intensidade de luz emitida em um determinado comprimento de onda é proporcional à concentração do analito presente na chama. Para absorção atômica é necessária uma fonte de linhas com comprimentos de onda específicos que promoveram o processo de absorção atômica causado pela absorção de radiação com energia específica que atinge os átomos formados na chama (LAJUNEN; PERÄMÄKI, 2004).

Em relação à inserção das amostras no equipamento, a forma mais utilizada é em forma de solução, onde a solução é aspirada para uma chama ar/acetileno ou  $N_2O$ /acetileno a uma temperatura de 1700 a 2700 °C por meio de um sistema de nebulização. Em seguida a amostra é imediatamente misturada ao combustível (acetileno) e ao oxidante (ar comprimido ou  $N_2O$ ) e logo após é dispersa na forma de um aerossol (apenas uma pequena fração deste aerossol atinge a chama). A solução e seus componentes sofre uma série de processos rápidos na chama, como dessolvatação, dissociação, atomização e ionização. Os átomos e íons formados podem ainda ser excitados pela própria chama e emitir radiação que será detectada e também absorver radiação de uma fonte de linhas alinhada com o queimador e com um sistema de detecção (EBDON; EVANS, 1998).

Um esquema geral de um equipamento usado em F AAS está mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema geral de um espectrômetro de absorção atômica com chama (F AAS).



Fonte: Adaptado de Riella (2016).

No método de F AAS são necessários alguns ajustes para estabelecer condições de operação do equipamento que resultem em medidas com boa sensibilidade e exatidão, as principais são: taxa de aspiração, a estequiometria da mistura de oxidante e combustível da chama, corrente da lâmpada de cátodo oco, posição queimador em relação à fonte e ao detector. Outro fator imprescindível é a calibração, que é feita com soluções preparadas com concentrações pré-determinadas do analito. Essa calibração pode ser externa ou por adição de analito, quando a calibração externa não for possível (EBDON; EVANS, 1998).

As determinações por F AAS também são sujeitas à interferências que, podem resultar em erros de exatidão nas determinações por F AAS. Essas interferências podem ser espectrais, as quais ocorrem normalmente devido à sobreposição de linhas atômicas, onde dois elementos absorvem radiação no mesmo comprimento de onda. Além disso, a presença de espécies moleculares na chama pode acarretar em absorção da radiação da fonte, processo denominado sinal de fundo ou *background*, que resulta em erros no sistema de detecção do equipamento (WELZ, 1999).

As interferências físicas são causadas por diferenças de viscosidade e tensão superficial, originárias do uso de diferentes solventes ou soluções com acidez

ou basicidade muito distintos entre as soluções de calibração e as soluções das amostras. O principal efeito das interferências físicas consiste em taxas de aspiração e processos de nebulização diferentes entre as soluções de calibração e amostras (EBDON; EVANS, 1998).

As interferências de ionização geralmente ocorrem na chama, pela ionização excessiva do analito em determinadas condições. Esse tipo de interferência resulta em diminuição da quantidade de átomos no estado fundamental, que são as espécies responsáveis pela absorção da radiação da fonte. Já as interferências químicas podem ocorrer devido à combinação do analito com outras espécies químicas formando compostos termoestáveis, impossibilitando a formação de átomos livres do analito e resultando em diminuição do processo absorção atômica e do respectivo sinal analítico. (WELZ, 1999; LAJUNEN; PERÄMÄKI, 2004; MANNING; CAPACHO, 1966; RAMAKRISHNA *et al.*, 1968).

As interferências químicas podem ser corrigidas com a adição de íons de elementos com maior facilidade de ionização das amostras. Soluções contendo íons dos elementos Cs (Césio), Li (Lítio), La (Lantânio) e Rb (Rubídio) ou suas misturas são utilizadas para determinar Na, K, Ca e Mg. Na determinação de Na e K, íons de Cs são adicionados em excesso, se ionizando na chama prioritariamente e deixando a chama rica em elétrons, minimizando a ionização dos analitos Na e K (supressores de ionização) e para a determinação de Ca e Mg, onde íons La são adicionados em excesso se combinando com outras espécies que podem estar presentes na chama, como íons  $\text{PO}_4^{3-}$ , evitando a formação de compostos termoestáveis, como fosfatos de Ca e Mg denominados agentes libertadores (WELZ, 1999).

Para corrigir as interferências químicas citadas acima Schuhknecht e Schinkel (1963), propuseram o uso de uma solução contendo uma mistura de CsCl (cloreto de césio) e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (nitrato de alumínio) para a determinação de metais alcalinos (Na, K e Li). Posteriormente, Schinkel (1984), propôs o uso de uma solução contendo a mistura de  $\text{LaCl}_3$  (cloreto de lantânio) e CsCl (cloreto de césio), a qual ampliou a correção deste tipo de interferência para os seguintes elementos: Ca (Cálcio), Co (Cobalto), Cr (Cromo), K (Potássio), Li (Lítio), Mg (Magnésio), Mn (Manganês), Na (Sódio), Ni (Níquel), Sr (Estrôncio) e Zn (Zinco). Desde então, a solução contendo a mistura de  $\text{LaCl}_3$  ( $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e CsCl ( $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), denominada “tampão espectroscópico”, é adicionada às amostras e soluções de referência com concentração final entre 0,1 e 0,5% (v/v).

### 2.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA ÓLEO DIESEL

A etapa de preparo de amostra, normalmente, é a etapa mais morosa da sequência analítica, a essa etapa são atribuídos o maior número de erros analíticos, bem como os principais riscos de contaminação, por isso o método deve ser escolhido com cautela (PICOLOTO, 2014).

A determinação de metais em óleo diesel é um desafio analítico, especialmente por causa da natureza das amostras, que apresentam alto teor de carbono, e as características físicas desfavoráveis como alta viscosidade o que dificultam no processo de análise. Devido a estas características, em geral, a determinação de metais em diesel requer um tratamento prévio das amostras de modo a convertê-los numa forma adequada para a introdução de instrumentos analíticos (CALDAS *et al.*, 2013).

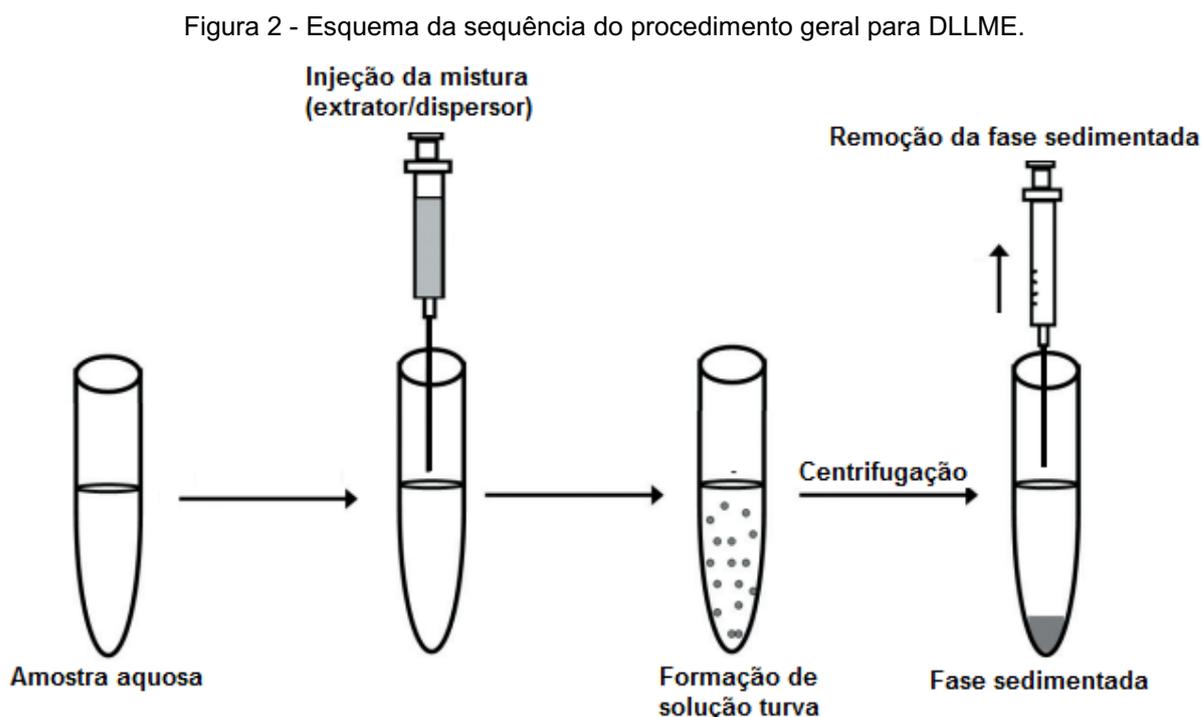
É desejável que as amostras para a introdução nesses equipamentos estejam na forma aquosa, para minimizar possíveis interferências na análise. A etapa de preparo de amostras se torna indispensável quando a amostra não se encontra em solução aquosa, entretanto esse preparo pode demandar consumo de tempo, aumentar o custo e pode ser fonte de erros na determinação analítica (KRUG, 2008), mas, deve-se priorizar a qualidade dos resultados obtidos e o desenvolvimento de técnicas que tenham foco na simplificação, o que resulta em menor consumo de reagentes e redução do consumo de tempo (RIOS *et al.*, 2009; DADFARNIA *et al.*, 2010).

Apesar das técnicas existentes de preparo de amostras que podem ser utilizadas para óleo diesel como diluição direta, microemulsão e digestão (Tranchida *et al.*, 2015), ainda há a necessidade da utilização de métodos de preparo de amostras alternativas que sejam ambientalmente corretas, ou seja, que necessitam de um menor volume de reagente no processo, como por exemplo a extração assistida por micro-ondas (MAE, do Inglês, *Microwave-Assisted Extraction*), a microextração em fase sólida (SPME, do Inglês, *Solid Phase Microextraction*) e a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do Inglês, *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*).

### 2.3.1 Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)

A DLLME é um método aplicado a amostras aquosas contendo os analitos, onde adiciona-se um solvente dispersor (um solvente orgânico miscível com água), e um solvente extrator (apolar, imiscível em água e tipicamente mais denso que a água). É função do solvente dispersor promover a rápida interação entre as fases, possibilitando ao solvente extrator permear entre a amostra em pequenas gotas extraíndo os analitos de maneira eficaz. A partição do solvente de extração em pequenas gotas permite uma maior interação entre as fases, auxiliando no processo de extração. Em seguida é realizada a centrifugação, formando uma fase orgânica sedimentada, que por sua vez é coletada com auxílio de pipeta para posterior determinação dos analitos (REZAEI *et al.*, 2006; REZAEI *et al.*, 2010; CALDAS *et al.*, 2011).

O esquema do procedimento da DLLME está mostrado na Figura 2.



Fonte: Adaptado de Moreira *et al.* (2014).

Para o procedimento da DLLME, pode-se calcular o fator de enriquecimento. Para isso calcula-se a razão entre a porção da amostra e a fase sedimentada. Esse cálculo é realizado com o objetivo de determinar a eficiência da extração e pode ser

feito através da Equação 1, onde  $C_{sed}$  e  $C_0$  são: concentração da fase sedimentada em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e concentração inicial da amostra em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Equação 1 - Fator de enriquecimento

$$FE = \frac{C_{sed}}{C_0} \quad (1)$$

Fonte: MOREIRA *et al.* (2014).

As vantagens associadas ao uso da DLLME consistem principalmente na simplificação da etapa de preparo de amostra (implicando em menor custo e tempo), simplicidade operacional, elevada recuperação de analito e está de acordo com os princípios da Química Analítica Verde, por utilizar reduzidos volumes de solventes orgânicos e gerar, relativamente, pequenos volumes de resíduos (SPIETELUN *et al.*, 2014; FARAJZADEH *et al.*, 2014).

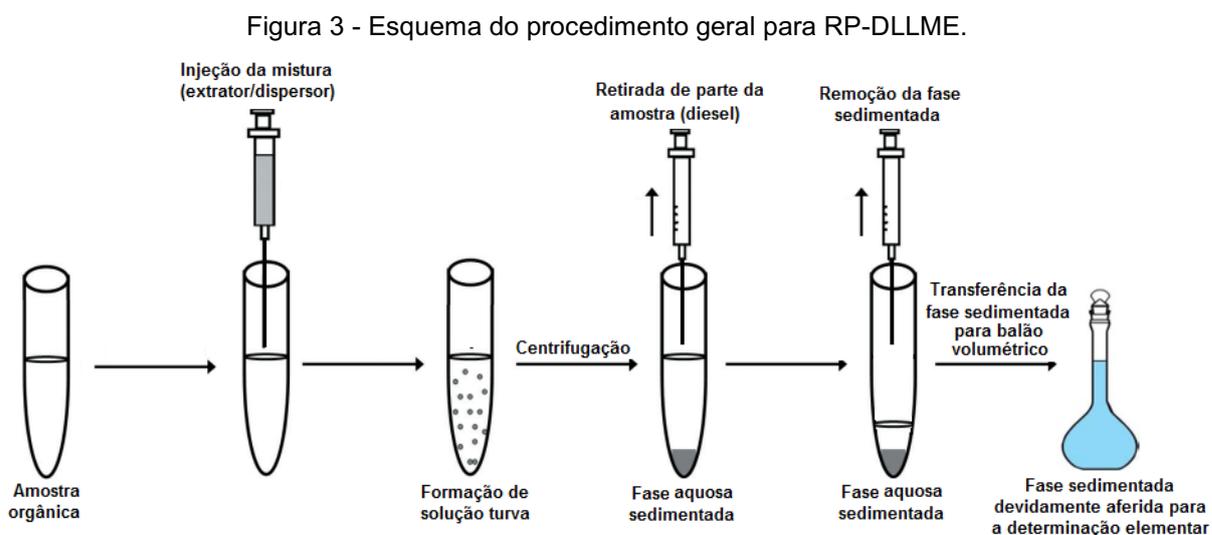
Para determinação de Cd e Pb por FAAS em amostras de mel, Rosa *et al.* (2015), otimizaram o uso da DLLME avaliando parâmetros como: tipos de solvente extrator e dispersor, lavagem da fase sedimentada, volume do dispersor e extrator, massa da amostra, velocidade de centrifugação e uso de um complexante. Para a determinação de Cd obteve-se melhores resultados usando acetonitrila como dispersor enquanto para Pb, a acetona é a mais recomendada. Para ambos os elementos tetracloreto de carbono foi usado como extrator.

### 2.3.2 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME)

Em alguns casos, alternativamente à DLLME, tem-se a RP-DLLME (microextração líquido-líquido dispersiva de fase reversa). A microextração líquido-líquido dispersiva de fase reversa é contrária a DLLME comum, ou seja, a fase orgânica não é mais o extrator, e sim amostra; e o solvente extrator passa a ser a fase aquosa (CABALLERO *et al.*, 2013). Esse princípio abrange um campo maior de aplicação da DLLME, pois analitos podem estar tanto na fase apolar quanto polar, e a extração é feita com seletividade e com base na polaridade. Os analitos presentes na fase orgânica serão arrastados pela fase aquosa contendo os solventes extratores e dispersores, onde ficam na fase sedimentada após a etapa de

centrifugação. Devido à diferença de densidade, essa fase sedimentada é recolhida e pode ser introduzida no equipamento para determinação dos analitos (LÓPEZ *et al.*, 2015). O emprego da RP-DLLME confere ao método alto fator de enriquecimento dos analitos, simplicidade no preparo de amostras com segurança e capacidade de transferir analitos da matriz para uma fase aquosa usando baixo volume de solvente extrator e menor tempo envolvido no preparo de amostras.

O esquema do procedimento da RP-DLLME está mostrado na Figura 3.



Fonte: Adaptado de Moreira *et al.* (2014).

Nas técnicas DLLME e RP-DLLME deve-se considerar alguns parâmetros que influenciam no processo de extração e pré-concentração, dentre eles o solvente extrator, solvente dispersor, o efeito do volume dos solventes extrator e dispersor, efeito do tempo, força iônica, temperatura das amostras, etc. (REZAEI *et al.*, 2010; FARAJZADEH *et al.*, 2014; CALDAS *et al.*, 2011; LOPEZ *et al.*, 2014).

O solvente extrator deve ser selecionado tendo como base o objetivo analítico do método, sempre levando em consideração a capacidade do solvente extrator de extrair o analito, e que necessariamente tenha diferença de densidade com a amostra, pois caso contrário a etapa de centrifugação não será eficiente (FARAJZADEH *et al.*, 2014).

O solvente dispersor deve ser escolhido levando em consideração a solubilidade tanto na fase polar quanto na fase apolar. O volume de dispersor está relacionado diretamente com a formação da solução turva quando aplicado à amostra, afetando a eficiência da dispersão do solvente de extração e a eficiência da

extração. Volumes muito reduzidos podem acarretar em extração incompleta, e em excesso promove a solubilidade do solvente extrator na amostra, propiciando um processo de extração incorreto (LIANG; SANG, 2008; MARTINS *et al.*, 2012).

O tempo de extração é definido como intervalo entre a injeção da mistura de solvente dispersor e a centrifugação, essa variável é considerada não significativa, pois o processo é rápido e não interfere na extração dos analitos (CHENG *et al.*, 2010; JAHROMI *et al.*, 2007).

Extrações que envolvam transferências da fase orgânica para fase aquosa podem ser favorecidas pelo uso de ultrassom, entretanto, não existem estudos suficientes para permitir que regras gerais sejam estabelecidas para os procedimentos de extração assistidos por ultrassom (CASTRO; CAPOTE, 2007).

Acetona, metanol, acetonitrila, tetrahidrofurano e etanol têm sido amplamente usados como solventes dispersores na DLLME. Já os extratores comumente usados para extração e pré-concentração de íons metálicos tem sido tetracloreto de carbono, cloro benzeno, clorofórmio, xileno e líquidos iônicos. Esse princípio tem maior abrangência, pois, os analitos podem estar tanto na fase polar quanto apolar, e a extração é feita com base na polaridade, onde os analitos presentes na fase orgânica são arrastados pela fase aquosa contendo os solventes extratores e dispersores, onde ficam na fase sedimentada após a etapa de centrifugação, devido à diferença de densidade, essa fase sedimentada é recolhida e pode ser introduzida no equipamento para determinação dos analitos.

O emprego de RP-DLLME confere ao método alto fator de enriquecimento dos analitos, simplicidade no preparo de amostras e capacidade de transferir analitos da matriz para uma fase aquosa usando baixo volume de solvente extrator (AL-SAIDI; EMARA 2014). Até o momento há poucos artigos publicados empregando o método da RP-DLLME por se tratar de uma técnica relativamente nova.

López *et al.* (2014), publicaram dados referente a pesquisa com o emprego de RP-DLLME em amostras de óleo comestível com o objetivo de determinar a concentração de Pb e Cd. O solvente extrator escolhido foi uma solução de HNO<sub>3</sub> a 3% (v/v), disperso em isopropanol (75%, v/v). Amostras com massas de 10 g foram submetidas à RP-DLLME e as recuperações encontradas foram de 98% para Pb e 101% para Cd, com fator de enriquecimento de 140 e 146%, respectivamente. Os limites de detecção para Cd e Pb foram de 0,6 e 10 ng·kg<sup>-1</sup>. Para a determinação

elementar utilizou-se a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS, do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*). Ressalta-se o uso de temperatura de 80 °C, antes da extração e durante o período de aplicação do banho de ultrassom. Tanto a temperatura quanto o banho de ultrassom foram empregados com a finalidade de minimizar os efeitos causados pela viscosidade da amostra.

Recentemente foi estudado o uso de RP-DLLME para a extração de arsênio solúvel em água, em amostras de óleos comestíveis. Os valores encontrados de recuperação foram entre 93% e 98%. O método otimizado empregou o uso de isopropanol como solvente dispersor e HNO<sub>3</sub> 3% (v/v) como solvente extrator, aplicados a 10 g de amostra. Todas as determinações foram realizadas por ETAAS, usando paládio como modificador químico. O limite de detecção encontrado foi de 0,03 ng·g<sup>-1</sup> de óleo (LÓPEZ *et al.*, 2015).

## 2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

Devido ao elevado número de amostras, somados a quantidade de variáveis a serem estudadas, o que demanda a utilização de um volume de reagentes desnecessários, a um custo e tempo elevado, sendo assim, tem-se buscado ferramentas estatísticas que buscam criar modelos matemáticos que otimizem o tempo, o custo e conseqüentemente diminuem os impactos ambientais gerados. Neste sentido, o planejamento experimental, vem auxiliar no estudo verificando o real efeito de cada variável e suas interações sobre o conjunto de dados (SOUZA *et al.*, 2015).

Neste contexto, a análise experimental e otimização do método pode ser uma ferramenta adicional para a determinação de metais em óleo diesel, tendo em vista o número de variáveis que podem influenciar nessa determinação, facilitando assim a interpretação dos dados que serão obtidos no estudo.

O planejamento experimental é uma ferramenta estatística, que fornece informações seguras sobre o processo que está sendo estudado e que possuem como principal objetivo alcançar as melhores condições operacionais, obtendo o máximo de informação do sistema em estudo com um número mínimo de

experimentos realizados. Esse planejamento é realizado pelo planejamento fatorial associado à uma análise de superfícies de resposta (RODRIGUES; LEMMA, 2014; SOUZA *et al.*, 2015).

O primeiro passo de um planejamento experimental é a delimitação da população, da amostra e das variáveis a serem estudadas, sendo que as variáveis são representadas pela letra 'X' maiúscula. Estas variáveis podem ser dependentes (são determinadas experimentalmente) ou independentes (variáveis que podem ser controladas). Estas variáveis são analisadas através de níveis que são determinadas pelo pesquisador pela definição do público alvo a ser estudado (MORETTIN; BUSSAB, 2011; MONTGOMERY; RUNGER, 2012; RODRIGUES; LEMMA, 2014).

Para atender aos interesses da pesquisadora, é necessário que sejam obtidas conclusões sobre os parâmetros estudados, para isso utiliza-se o teste de hipóteses. O teste de hipóteses é a regra de decisão estatística que permite, com base nas informações contidas nos dados amostrais, obter conclusões sobre as variáveis. A hipótese estatística é uma suposição sobre algum parâmetro, que será posto à prova pelo teste de hipóteses. Considera-se sempre duas hipóteses:  $H_0$  (Hipótese nula: hipótese que está sendo posta à prova) e  $H_a$  (hipótese alternativa: hipótese que será aceita caso  $H_0$  for rejeitada no teste). Quando o teste de hipóteses é realizado em algum software estatístico obtém-se como *output* o p-valor (nível de significância do teste), sendo assim, a decisão de efeito pode ser realizada através do p-valor, rejeitando ou não  $H_0$ , conforme o p-valor seja, respectivamente, menor ou não que o nível  $\alpha$ , de significância que necessita ser estabelecido anteriormente (MORETTIN; BUSSAB, 2011; RODRIGUES; LEMMA, 2014).

#### 2.4.1 Experimentos fatoriais completos

Os experimentos  $2^k$  ou  $2^n$ , são executados a partir de uma matriz onde é realizada a combinação de todos os fatores e um modelo matemático gerado a partir da análise de efeitos da matriz. Com este modelo matemático correlacionam-se as variáveis estudadas em função das respostas determinadas. Dependendo do número de variáveis independentes envolvidas no processo ocorre a escolha do tipo de planejamento a ser estudado, os mais utilizados são o planejamento fatorial fracionado e o delineamento composto central rotacional (DCCR) (RODRIGUES; LEMMA, 2014).

Os planejamentos fatoriais  $2^K$  possuem K variáveis, com dois níveis cada, nível -1 (nível inferior) e +1 (nível superior). Entre os níveis -1 e +1 é adicionado o ponto central (média dos níveis inferior e superior). O planejamento fatorial fracionado é utilizado na fase inicial do estudo tendo como principal objetivo selecionar as variáveis experimentais e as suas interações que mais influenciam na resposta de interesse (SOUZA *et al.*, 2015).

Os pontos positivos de se realizar o planejamento fracionado são: possibilita a exclusão de variáveis não-influentes reduzindo a quantidade de experimentos; redução do custo de experimentação proveniente de insumos, parada de equipamento, testes laboratoriais e pessoal envolvido na experimentação e comprova que somente algumas das variáveis estudadas explicam quase todo o fenômeno (RODRIGUES; LEMMA, 2014).

Após o planejamento fatorial fracionado inicia-se o DCCR, que tem por função a otimização das variáveis que foram selecionadas como as mais significativas na etapa anterior. Além disso, como o DCCD é um planejamento mais completo, pode-se determinar um modelo estabelecido entre a resposta analítica e as variáveis significantes do processo, possibilitando obter os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada (SOUZA *et al.*, 2015).

Atualmente, vários trabalhos são encontrados na literatura empregando planejamento experimental, entretanto, não há estudos que aplicam essas técnicas no desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de metais em amostras do óleo diesel por F AAS.

Em Souza *et al.* (2015), estudos foram realizados empregando planejamento experimental para otimização da determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em amostras de petróleo por ICP OES, os resultados mostraram-se positivos para a determinação dos metais após a otimização dos parâmetros instrumentais, apresentando desvios relativos para todas as medidas menores que 3%, sendo que o modelo desenvolvido apresentou-se significativamente correto. O trabalho desenvolvido mostrou-se eficiente e promissor para indústria petrolífera, visto o interesse de métodos que antecipem os resultados experimentais e reduzam o elevado número de análises.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um método empregando microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) para determinação de Na, K, Ca e Mg em diesel por espectrometria de absorção e emissão atômica por chama (FAAS).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o desenvolvimento deste estudo, os principais parâmetros de influência foram estudados e ajustados, com a finalidade de comprovar a aplicação do método proposto para amostras de diesel comercial. Destacam-se como objetivos específicos os seguintes:

- Otimizar as condições do procedimento de RP-DLLME utilizando planejamento experimental;
- Validar experimentalmente o modelo gerado a partir do planejamento;
- Avaliar alguns parâmetros do método;
- Aplicar o método desenvolvido em diferentes amostras do óleo diesel comercial.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 INSTRUMENTAÇÃO

No procedimento de pesagem das amostras utilizou-se balança analítica 0,0001 g (Marte, modelo AW 220, capacidade 220 g, Brasil).

Nos procedimentos de RP-DLLME e preparo de soluções utilizou-se micropipetadores automáticos (Brand, modelo Transferpette, capacidades 10-100  $\mu\text{L}$  e 100-1000  $\mu\text{L}$ , Alemanha).

Na microextração utilizou-se banho de ultrassom (Elma, modelo Elmasonic P60H, capacidade 5,75 L, potência efetiva de 180 W, Alemanha) com ajuste de temperatura.

Na etapa de separação utilizou-se centrífuga (Cientec, modelo CT-5000R, capacidade de 12 tubos de 15 mL e velocidade máxima 6000 rpm, Brasil).

Para a determinação de Ca, Mg, Na e K em diesel utilizou-se espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian, modelo AA 240FS, Austrália), sendo que para a determinação dos elementos Na e K utilizou-se espectrometria de emissão atômica e para os elementos Ca e Mg utilizou-se espectrometria de absorção atômica com lâmpadas de cátodo-oco com corrente recomendada pelo fabricante (8 mA). A chama do equipamento foi alimentada com gás acetileno (White Martins, pureza 99,80%), e ar comprimido gerado a partir de compressor isento de óleo, tratado com sistema de desumidificação e filtração.

Nas etapas de preparo de amostras (pesagem, aquecimento em banho-maria, ultrassom, adição da mistura de solventes e centrifugação) utilizou-se tubos de polipropileno com fundo cônico de 15 mL (Sarstedt, Brasil) e tampa de rosca.

### 4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Nos procedimentos de lavagem de vidrarias e preparo de soluções utilizou-se água ultrapura (ultrapurificador, Gehaka, modelo OS 10 LX, Brasil).

O solvente extrator utilizado foi o  $\text{HNO}_3$  P.A. (65%, Merck, Alemanha) bidestilado e o solvente dispersor foi o isopropanol P.A (95%, Vetec, Brasil).

Na otimização do método e nos ensaios de recuperação de analito foi utilizado padrão multielementar de óleo lubrificante  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (S-21+K, Conostan®).

#### 4.2.1 Limpeza das vidrarias

Os recipientes inicialmente foram lavados com detergente neutro e enxaguados com água corrente, após, foram imersos numa solução 20% (v/v) de Detertec faixa neutra (Vetec, Brasil) por aproximadamente 24 horas. Decorrido esse tempo, as vidrarias foram enxaguadas em água corrente e novamente imersas em uma solução 10% (v/v) preparada a partir de  $\text{HNO}_3$  P.A. concentrado (65%, Vetec, Brasil) por aproximadamente 24 horas.

Na sequência os recipientes foram enxaguados com água corrente seguida de água ultrapura. Após o término dos procedimentos de lavagens as mesmas eram secas em temperatura ambiente.

#### 4.2.2 Soluções para calibração

Para as curvas de calibração foram utilizadas soluções estoque de referência, de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Na, K, Ca e Mg (Specsol, Brasil), as quais foram diluídas com água destilada em balões de 100 mL para uma solução estoque de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Tanto nas amostras quanto nas soluções de calibração adicionou-se uma solução final de 0,5% (v/v) preparada segundo Schinkel, composto por cloreto de cério  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e cloreto de lantânio  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Fluka, Alemanha).

### 4.3 AQUISIÇÃO E ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras de óleo diesel do tipo S10 foram adquiridas em postos de combustível localizados no município de Medianeira – PR. As mesmas foram acondicionadas em galões de 5 litros de capacidade em local fresco, escuro e seco.

### 4.4 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES PARA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (F AAS)

As condições para determinação dos elementos por F AAS seguiram recomendações do fabricante, sendo que alguns ajustes foram feitos para a melhoria das medidas. As condições de operação do instrumento utilizados estão mostradas na Tabela 2. Os elementos Ca e Mg foram determinados por espectrometria de absorção atômica e os elementos Na e K por espectrometria de emissão atômica.

Tabela 2 - Condições de operação do instrumento para determinação de Na, K, Ca, Mg.

| <b>Parâmetro</b>                               | <b>Na</b> | <b>K</b> | <b>Ca</b> | <b>Mg</b> |
|--|-----------|----------|-----------|-----------|
| <b>Comprimento de onda (nm)</b>                | 589,0     | 766,5    | 422,7     | 285,2     |
| <b>Fenda espectral (nm)</b>                    | 0,5       | 1,0      | 0,5       | 0,5       |
| <b>Corrente da lâmpada (mA)</b>                | -         | -        | 8         | 4         |
| <b>Vazão de ar (L min<sup>-1</sup>)</b>        | 10        | 10       | 10        | 10        |
| <b>Vazão de acetileno (L min<sup>-1</sup>)</b> | 2,2       | 2,2      | 2,2       | 2,2       |

Fonte: Autoria própria, 2017.

#### 4.4.1 Calibração do equipamento

Na calibração do equipamento utilizou-se calibração externa a partir de soluções de referência aquosas com adição de 0,50% de HNO<sub>3</sub> concentrado bidestilado e 0,50% de solução de Schinkel (v/v). As soluções utilizadas foram: 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 e 2,0 mg·L<sup>-1</sup>.

## 4.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA PARA RP-DLLME

### 4.5.1 Agente extrator e agente dispersor

O agente extrator avaliado para melhorar a eficiência na recuperação dos analitos foi o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e o agente dispersor testado foi o isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ). Para determinação da densidade do agente dispersor e da mistura, utilizou-se o equipamento densímetro.

### 4.5.2 Tempo e frequência do ultrassom na extração

Ensaio preliminares foram realizados com o ultrassom com o tempo de 10 min; nas frequências de 37 e 80 kHz para determinar se as frequências interferem ou não na recuperação dos analitos. Para isso as faixas foram testadas e os resultados organizados em forma de tabela com o software Microsoft Excel®.

### 4.5.3 Tempo de centrifugação

O tempo de centrifugação foi previamente estudado com o objetivo de determinar o melhor tempo para a separação completa da fase aquosa contendo os analitos que estavam presentes na amostra. Para isso a condição adequada foi determinada a partir do melhor desempenho obtido nos ensaios de recuperação. Os tempos previamente testados foram de 5, 10 e 15 minutos.

### 4.5.4 Variáveis estudadas no planejamento experimental e suas faixas

- Temperatura para extração dos analitos: As temperaturas inicialmente testadas foram 60, 70 e 80 °C (“X1” representou a variável codificada referente a temperatura para extração dos analitos).
- Massa de amostra: As faixas iniciais testadas foram 5,0; 10,0 15,0 g (“X2” representou a variável codificada referente a massa de amostra).
- Volume da mistura dispersor/extrator: Os volumes iniciais da mistura dispersor/extrator estudados foram 0,5; 1,0 e 1,5 mL (“X3” representou a variável codificada referente ao volume da mistura dispersor/extrator).

- Concentração do agente extrator: As concentrações iniciais testadas foram 1,0; 1,5 e 2,0 mol·L<sup>-1</sup> (“X4” representou a variável codificada referente a concentração do agente extrator).
- Proporção do agente dispersor em relação ao agente extrator: As proporções inicialmente testadas foram 60, 70 e 80% v/v (“X5” representou a variável codificada referente a proporção do agente dispersor em relação ao agente extrator).

#### 4.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

O delineamento do experimento (DOE) foi realizado para determinar as condições otimizadas de extração dos metais alcalinos (Na, K, Ca e Mg) em diesel. No processo de otimização, foi considerado temperatura de extração (X1), a massa da amostra (X2), o volume da mistura dispersante / extrator (X3), a concentração do extrator (X4) e a proporção do dispersor em relação ao extrator (X5) como variáveis independentes e foi determinado a diferença de recuperação em relação a 100% (RD) como a resposta.

Neste estudo, a otimização de X1, X2, X3, X4 e X5 no método de extração de metal em diesel foi realizada em duas etapas. Inicialmente, o delineamento fatorial fracionário (FFD) foi utilizado para investigar a influência das variáveis independentes na resposta e, em seguida, selecionamos as variáveis independentes mais significativas para otimização por meio do Delineamento composto central rotacional (DCCR). Detalhes teóricos sobre o projeto de experimentos, incluindo FFD e DCCR, podem ser vistos em Montgomery (2017). Os níveis reais e codificados das variáveis independentes usadas no FFD são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Variáveis independentes e seus níveis codificados e reais usados para o planejamento fatorial fracionado (FFD).

| Variáveis  | Níveis |     |     |
|--|--------|-----|-----|
|  | -1     | 0   | 1   |
| X1 - Temperatura para extração dos analitos (°C)       | 60     | 70  | 80  |
| X2 - Massa de amostra (g)                              | 5      | 10  | 15  |
| X3 - Volume da mistura dispersor/extrator (mL)         | 0,5    | 1   | 1,5 |
| X4 - Concentração do extrator (mol/L)                  | 1      | 1,5 | 2   |
| X5 - Proporção do dispersor em relação ao extrator (%) | 60     | 70  | 80  |

Fonte: Autoria própria, 2017.

Para realizar a otimização do DCCR, as variáveis permaneceram dentro da faixa dos valores reais indicados na Tabela 3, em três níveis igualmente espaçados (-1, 0 e +1) mais dois níveis com distância  $\pm \alpha$  do ponto central para um total de cinco níveis ( $-\alpha$ , -1, 0, 1,  $\alpha$ ). O  $\alpha$  é obtido por  $\alpha = (2k)^{1/4}$ , onde k é o número de variáveis independentes selecionadas para otimização. Na otimização do DCCR, a equação do modelo é dada pela Equação 2.

Equação 2 - Fator de enriquecimento

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{j=1}^n b_{jj} X_j^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=(i+1)}^n b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

Fonte: Adaptado de MARAN; PRIYA, 2015; RESENDE et al, 2017; XU, 2017.

onde Y é a resposta prevista (RD), diferença de recuperação em comparação com 100%); i e j são os coeficientes lineares e quadráticos, respectivamente; n é o número de variáveis independentes; Xi e Xj representam variáveis independentes; b0, bi, bii e bij são os coeficientes de regressão;  $\varepsilon$  é o erro residual.

Foi realizado o Planejamento experimental e as análises estatísticas usando o software STATISTICA 6.0 (StatSoft). A qualidade do ajuste do modelo e a significância estatística dos dados obtidos foram avaliados por análise de variância (ANOVA).

#### 4.7 PROCEDIMENTO DE RP-DLLME UTILIZADO PARA A EXTRAÇÃO DE Na, K, Ca e Mg EM ÓLEO DIESEL

Após a determinação das condições a serem testadas, determinadas pelo planejamento experimental, realizou-se o procedimento de RP-DLLME para determinação de Na, K, Ca e Mg em óleo diesel e verificou-se a eficiência de recuperação dos metais pelo presente método.

##### 4.7.1 Adição de analitos (padrão) nas amostras

As amostras foram pesadas em balança analítica em frascos de polipropileno de 250 mL, previamente descontaminados, e em seguida, adicionou-se 2,5 mL do padrão multielementar 1 ppm. Após a adição, os frascos foram submetidos à agitação mecânica com o objetivo de homogeneizar a amostra com padrão adicionado. Em seguida, todos os frascos foram devidamente identificados com concentração da amostra e data do preparo. Esse procedimento foi realizado diariamente para minimizar possíveis erros.

##### 4.7.2 Procedimento de RP-DLLME para a determinação de Na, K, Ca e Mg em óleo diesel

As amostras foram pesadas em balança analítica em tubos de polipropileno com capacidade 15 mL e 50 mL, e encaminhadas para aquecimento em banho-maria por 20 minutos a 60; 70 e 80 °C. Em seguida, adicionou-se às amostras volumes de 0,5; 1 e 1,5 mL da mistura extrator/dispersor 60, 70 e 80% v/v e as mesmas foram agitadas mecanicamente para a homogeneização da amostra. Após a agitação mecânica, as amostras foram encaminhadas para centrifugação pelo período de 5, 10 e 15 minutos, a 6000 rpm à temperatura ambiente. Após a fase de centrifugação, retirou-se com auxílio de um micropipetador automático. Em seguida, realizou-se a retirada da fase aquosa (1 mL), a qual, foi colocada em um tubo de polipropileno de 15 mL, onde foi adicionada solução de Schinkel a 0,50% (v/v) e em seguida feita a aferição à 5 mL com água ultrapura para posterior determinação por espectrometria atômica.

Para estimar o percentual de recuperação dos analitos nas amostras estudadas, alguns ensaios foram realizados. Para calcular as porcentagens referentes aos ensaios realizados utilizou-se a Equação 3.

Equação 3 – Percentual de recuperação dos analitos

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{C1 - C2}{C3} \right) * 100$$

Fonte: Autoria própria, 2017.

**(3)**

Sendo:

- C1 = Concentração final da amostra com adição do analito;
- C2 = Concentração pré-existente na amostra antes da adição do analito;
- C3 = Valor do analito adicionado na amostra.

Testes de recuperação foram aplicados a todas as amostras estudadas, onde, a eficiência e o desempenho do método foram conduzidos de forma a garantir a exatidão e confiabilidade do mesmo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA PARA RP-DLLME

#### 5.1.1 Avaliação do agente extrator

Verificou-se que em López *et al.* (2014) estudos foram realizados em óleo comestível para determinação de Pb e Cd, sendo que o solvente extrator escolhido foi uma solução de HNO<sub>3</sub> a 3% (v/v), disperso em isopropanol (75%, v/v). Outro estudo foi realizado por López *et al.*, (2015) também com óleos comestíveis para extração de arsênio solúvel em água, onde empregou-se o uso de isopropanol como solvente dispersor e HNO<sub>3</sub> 3% (v/v) como solvente extrator. Sendo assim optou-se por utilizar o HNO<sub>3</sub>.

Para confirmar que o solvente possui as características necessárias testes preliminares foram realizados, nestes observou-se que quando adicionava-se o ácido nítrico e realizava-se agitação mecânica, imediatamente formava-se uma fase turva estável na amostra. Um outro ponto favorável à utilização do HNO<sub>3</sub>, é possibilidade de utiliza-lo diluído (0,5 e 2,0 mol·L<sup>-1</sup>) em todas as amostras, o que resultou em baixo consumo de solvente. Foi observada uma dispersão seguida separação de fases, efeito do extrator na amostra, o que viabilizou a utilização do HNO<sub>3</sub> diluído como extrator.

#### 5.1.2 Avaliação do agente dispersor

O dispersor isopropanol foi escolhido levando em consideração que o dispersor necessita ser miscível na amostra e no solvente extrator (FARAJZADEH *et al.*, 2014). Para isso, foram realizados testes de densidade da amostra, do dispersor, do extrator e da mistura dispersor/extrator em triplicata. Os resultados das densidades estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Densidades determinadas pelo densímetro para a amostra de óleo diesel e na mistura dispersor/extrator (isopropanol/ácido nítrico).

|  | Densidade (g·cm <sup>-3</sup> ) a 25 °C |
|--|---|
| <b>Água</b>  | 1,0000 ± 0,0053                         |
| <b>Isopropanol</b>                                       | 0,9825 ± 0,0015                         |
| <b>Ácido nítrico (65%)</b>                               | 1,8875 ± 0,0125                         |
| <b>Solução de isopropanol (75%) /ácido nítrico (25%)</b> | 1,1862 ± 0,0126                         |
| <b>Óleo diesel</b>                                       | 0,8519 ± 0,0009                         |

Fonte: Autoria própria, 2017.

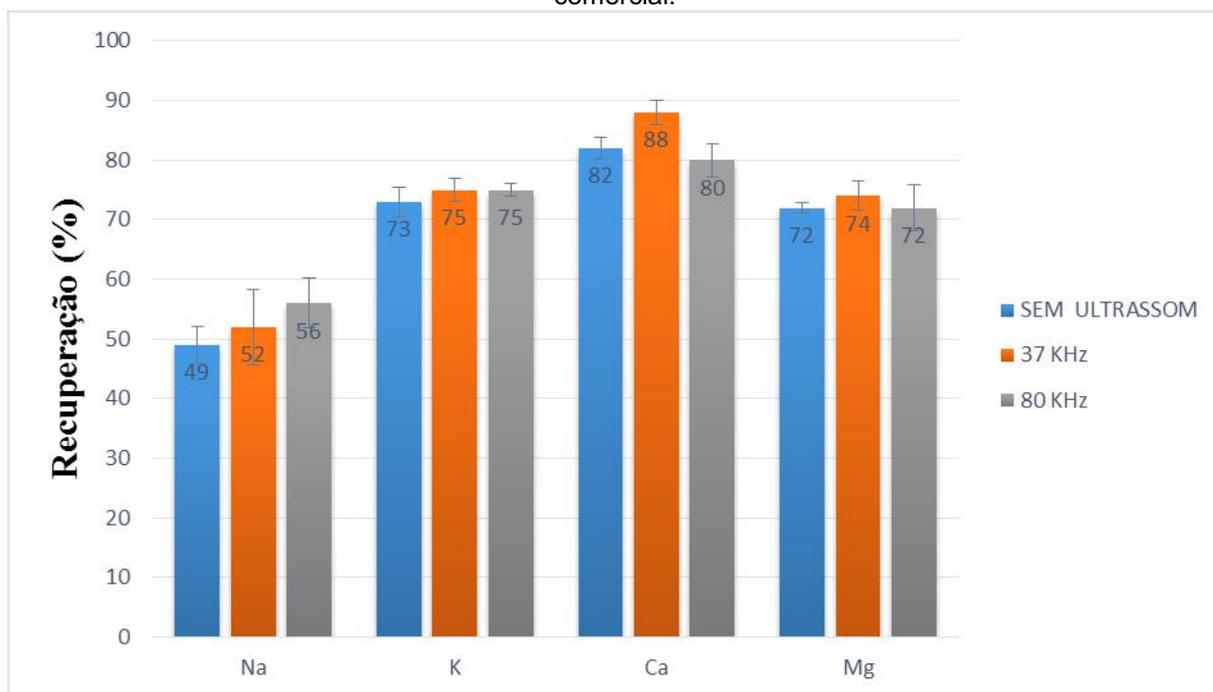
Como pode-se observar na Tabela 4, o isopropanol obteve densidade 0,9825 g·cm<sup>-3</sup> e o ácido nítrico 1,8875 g·cm<sup>-3</sup>. A densidade da mistura isopropanol/ácido nítrico foi de 1,1862 e da amostra de óleo diesel 0,8519. Como citado anteriormente para que o processo dispersão/extração ocorresse de forma correta a densidade da mistura precisava ser maior que a da amostra, o que confirmou-se após a análise de densidade, confirmando assim a utilização do isopropanol como dispersor e o ácido nítrico como extrator.

### 5.1.3 Avaliação da influência do uso de ultrassom

Em estudos realizados por Lopez *et al.* (2014) e Lopez *et al.* (2015), o ultrassom foi utilizado no preparo de amostras viscosas no desenvolvimento de metodologia por RP-DLLME. Também em Andruch *et al.* (2013) relatou-se o uso de ultrassom em procedimentos de microextração com influência positiva com seu uso.

No presente trabalho, para avaliar o uso do ultrassom, ensaios de recuperação foram realizados com o objetivo de verificar a influência do uso do ultrassom nos valores de recuperação dos metais Na, K, Ca e Mg em óleo diesel através do método proposto. Adicionou-se volumes específicos do padrão multielementar em amostras de óleo diesel, e as mesmas foram submetidas a três diferentes ensaios: sem banho de ultrassom (por 10 min parado), com ultrassom à 37 kHz (por 10 min) e à 80 kHz (por 10 min). Os resultados são apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Efeito do uso de ultrassom na recuperação do Na, K, Ca e Mg para amostras de óleo diesel comercial.



Condições: temperatura para extração dos analitos (70 °C); massa de amostra (10 g); volume da mistura dispersor/extrator (1 mL); concentração do extrator (1 mol·L<sup>-1</sup>); proporção do dispersor em relação ao extrator (75% de dispersor e 25% de extrator HNO<sub>3</sub> v/v) e centrifugação (15 min à 6000 rpm). As barras de erros representam o desvio padrão (n=3).

Fonte: Autoria própria, 2017.

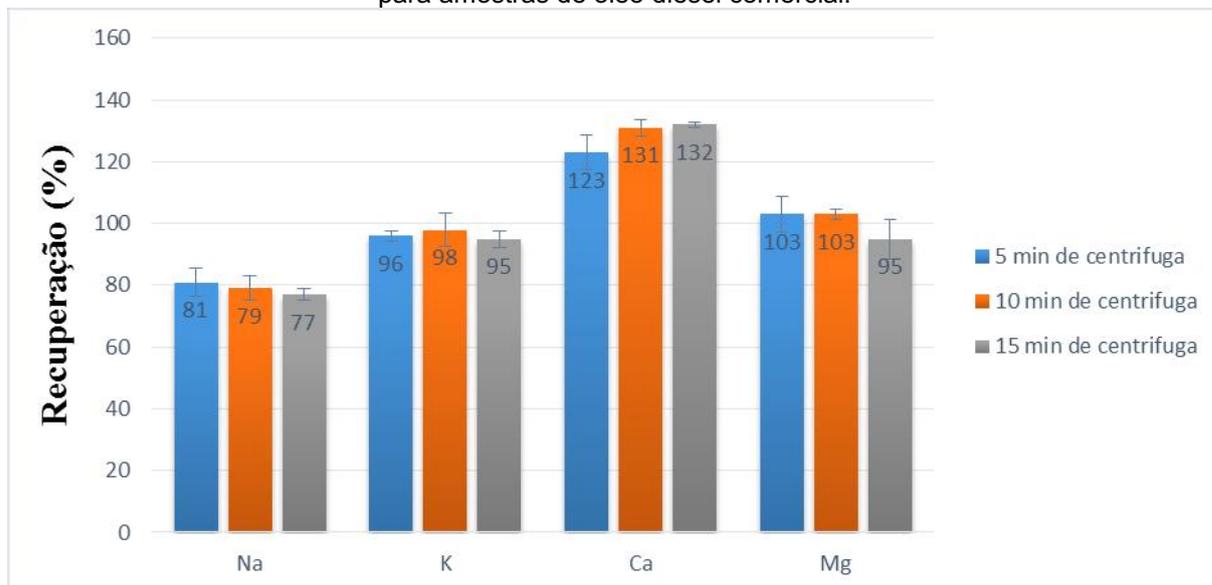
Com base na Figura 4 e aplicando os testes estatísticos observou-se que, houve apenas diferença significativa para o Ca para sem ultrassom e com ultrassom à 37 kHz, entretanto, como a análise foi realizada simultaneamente para os 4 compostos, considerou-se que não houve diferença significativa (teste de *Tukey*, nível de confiança de 95%) entre as médias dos ensaios com e sem ultrassom para os analitos estudados. Dessa forma, o uso de ultrassom foi descartado para os ajustes seguintes.

#### 5.1.4 Tempo de centrifugação

O tempo de centrifugação foi estudado com o objetivo de separar completamente a fase aquosa contendo os analitos da fase da amostra. A condição que foi fixada para a continuação do estudo foi o tempo de centrifugação que apresentou melhor desempenho para os 4 elementos em ensaios de recuperação.

Os tempos estudados foram 5, 10 e 15 minutos à 6000 rpm (3600 G). Os resultados dos ensaios de recuperação com os diferentes tempos de centrifugação estão mostrados na Figura 5.

Figura 5 - Efeito do uso de diferentes tempos de centrifugação na recuperação do Na, K, Ca e Mg para amostras de óleo diesel comercial.



Condições: temperatura para extração dos analitos (70 °C); massa de amostra (10 g); volume da mistura dispersor/extrator (1 mL); concentração do extrator (1 mol·L<sup>-1</sup>); proporção do dispersor em relação ao extrator (75% de dispersor e 25% de extrator HNO<sub>3</sub> v/v) e centrifugação (15 min à 6000 rpm). As barras de erros representam o desvio padrão (n=3).

Fonte: Autoria própria, 2017.

Como pode-se observar na Figura 5, Na, K e Ca não apresentaram diferenças estatísticas entre as médias dos tratamentos (teste de *Tukey* com nível de confiança de 95%). O magnésio, por sua vez, apresentou diferença estatística entre as médias (teste de *Tukey* com nível de confiança de 95%). O tempo de 5 minutos não foi considerado suficiente, pois resultou em um menor valor de recuperação para Ca. Já o tempo 15 minutos não foi escolhido pois como não houve diferença estatística entre as médias, o que seria um tempo desnecessário. Sendo assim, analisando os 4 elementos simultaneamente, fixou-se o tempo de centrifugação em 10 minutos para que o tempo de centrifugação fosse satisfatório para todos os 4 elementos.

## 5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Planejamento fatorial fracionado ( $2^{5-1}$ )

Na Tabela 5, é apresentado o planejamento  $2^{5-1}$  com 4 repetições no ponto central e os resultados das diferenças das recuperações em relação a 100% dos metais Na, K, Ca e Mg em óleo diesel após 20 ensaios realizados em triplicata ( $n=3$ ), seguido de suas relativas recuperações, sendo que os valores das recuperações significam a média entre os resultados da triplicata. Pode-se observar que os valores de RD (%) para Na variaram de 1% a 43%, para K de 0% a 14%, para Mg de 0% a 17% e Ca de 2% a 95%. Esses resultados demonstraram que os elementos Mg e K apresentaram as melhores recuperações (próximo a 100%).

Tabela 5 - Delineamento fatorial fracionado 2<sup>5-1</sup> com valores reais e codificados para as diferenças das recuperações em relação a 100% dos metais Na, K, Ca e Mg em óleo diesel seguidas de suas relativas recuperações.

| Ensaio | X1     | X2    | X3      | X4      | X5     | Recuperação Na (%) |     |     | Recuperação K (%) |     |     | Recuperação Mg (%) |     |     | Recuperação Ca (%) |     |     |
|--------|--------|-------|---------|---------|--------|--------------------|-----|-----|-------------------|-----|-----|--------------------|-----|-----|--------------------|-----|-----|
|        |        |       |         |         |        | A                  | B   | C   | A                 | B   | C   | A                  | B   | C   | A                  | B   | C   |
| 1      | -1(60) | -1(5) | -1(0,5) | -1(1,0) | 1(80)  | 15                 | 115 | ±4  | 3                 | 97  | ±7  | 11                 | 89  | ±2  | 21                 | 79  | ±1  |
| 2      | 1(80)  | -1(5) | -1(0,5) | -1(1,0) | -1(60) | 31                 | 131 | ±8  | 1                 | 99  | ±1  | 11                 | 89  | ±4  | 11                 | 89  | ±3  |
| 3      | -1(60) | 1(15) | -1(0,5) | -1(1,0) | -1(60) | 1                  | 99  | ±1  | 5                 | 95  | ±2  | 8                  | 92  | ±1  | 26                 | 74  | ±1  |
| 4      | 1(80)  | 1(15) | -1(0,5) | -1(1,0) | 1(80)  | 7                  | 107 | ±3  | 7                 | 93  | ±4  | 3                  | 103 | ±4  | 76                 | 176 | ±7  |
| 5      | -1(60) | -1(5) | 1(1,5)  | -1(1,0) | -1(60) | 36                 | 136 | ±8  | 2                 | 98  | ±5  | 12                 | 88  | ±7  | 5                  | 95  | ±6  |
| 6      | 1(80)  | -1(5) | 1(1,5)  | -1(1,0) | 1(80)  | 47                 | 147 | ±5  | 2                 | 98  | ±2  | 8                  | 92  | ±4  | 49                 | 149 | ±12 |
| 7      | -1(60) | 1(15) | 1(1,5)  | -1(1,0) | 1(80)  | 7                  | 107 | ±2  | 1                 | 99  | ±4  | 7                  | 93  | ±4  | 20                 | 80  | ±6  |
| 8      | 1(80)  | 1(15) | 1(1,5)  | -1(1,0) | -1(60) | 5                  | 105 | ±1  | 7                 | 93  | ±5  | 5                  | 105 | ±7  | 65                 | 165 | ±2  |
| 9      | -1(60) | -1(5) | -1(0,5) | 1(2,0)  | -1(60) | 43                 | 143 | ±4  | 2                 | 102 | ±10 | 6                  | 94  | ±5  | 11                 | 89  | ±11 |
| 10     | 1(80)  | -1(5) | -1(0,5) | 1(2,0)  | 1(80)  | 10                 | 110 | ±4  | 10                | 110 | ±6  | 7                  | 93  | ±7  | 21                 | 79  | ±7  |
| 11     | -1(60) | 1(15) | -1(0,5) | 1(2,0)  | 1(80)  | 18                 | 118 | ±1  | 1                 | 99  | ±8  | 0                  | 100 | ±6  | 3                  | 97  | ±1  |
| 12     | 1(80)  | 1(15) | -1(0,5) | 1(2,0)  | -1(60) | 16                 | 116 | ±4  | 7                 | 107 | ±2  | 17                 | 117 | ±6  | 95                 | 195 | ±14 |
| 13     | -1(60) | -1(5) | 1(1,5)  | 1(2,0)  | 1(80)  | 32                 | 132 | ±5  | 1                 | 99  | ±1  | 5                  | 95  | ±1  | 6                  | 94  | ±6  |
| 14     | 1(80)  | -1(5) | 1(1,5)  | 1(2,0)  | -1(60) | 42                 | 142 | ±6  | 6                 | 94  | ±7  | 7                  | 93  | ±3  | 76                 | 176 | ±15 |
| 15     | -1(60) | 1(15) | 1(1,5)  | 1(2,0)  | -1(60) | 22                 | 122 | ±7  | 7                 | 107 | ±1  | 6                  | 106 | ±15 | 2                  | 102 | ±6  |
| 16     | 1(80)  | 1(15) | 1(1,5)  | 1(2,0)  | 1(80)  | 10                 | 90  | ±12 | 7                 | 93  | ±6  | 11                 | 89  | ±4  | 48                 | 148 | ±13 |
| 17     | 0(70)  | 0(10) | 0(1,0)  | 0(1,5)  | 0(70)  | 15                 | 115 | ±4  | 14                | 86  | ±2  | 9                  | 91  | ±2  | 53                 | 153 | ±14 |
| 18     | 0(70)  | 0(10) | 0(1,0)  | 0(1,5)  | 0(70)  | 12                 | 112 | ±1  | 0                 | 100 | ±2  | 10                 | 90  | ±8  | 12                 | 88  | ±3  |
| 19     | 0(70)  | 0(10) | 0(1,0)  | 0(1,5)  | 0(70)  | 16                 | 116 | ±4  | 4                 | 96  | ±5  | 10                 | 90  | ±4  | 4                  | 96  | ±10 |
| 20     | 0(70)  | 0(10) | 0(1,0)  | 0(1,5)  | 0(70)  | 19                 | 119 | ±11 | 7                 | 107 | ±12 | 17                 | 100 | ±3  | 10                 | 110 | ±13 |

X1 = Temperatura para extração dos analitos (°C); X2 = Massa de amostra (g); X3 = Volume da mistura dispersor/extrator (mL); X4 = Concentração do extrator (mol·L<sup>-1</sup>); X5 = Proporção do dispersor em relação ao extrator (%); A = diferença da recuperação em relação a 100%; B = Recuperação; C = Desvio padrão (n=3).

Fonte: Autoria própria, 2017.

O resultado da ANOVA para os efeitos das variáveis, bem como os efeitos da interação das variáveis, na recuperação dos metais é apresentado na Tabela 6. Para a determinação das variáveis significativas, os resultados que apresentaram, pelo teste de hipótese, p -valor <0,05 (nulidade menor que 5%) foi considerado estatisticamente significativo.

De acordo com a Tabela 6, a maioria das variáveis estudadas não apresentou efeitos estatisticamente significativos para a recuperação dos metais no diesel. Apenas a variável X2 (massa da amostra) teve significância estatística ( $p = 0,0019$ ) para recuperação de Na e a variável X1 (temperatura de extração) teve significância estatística ( $p = 0,0195$ ) para recuperação de Ca. Na recuperação de Na, a interação das variáveis X1 e X4 (concentração do extrator) também apresentou significância estatística ( $p = 0,0432$ ).

Tabela 6 - Estimativa dos efeitos para a recuperação dos metais Na, Mg, Ca e K em óleo diesel.

| Variáveis | Na         |               | Mg         |           | Ca         |               | K          |           |
|-----------|------------|---------------|------------|-----------|------------|---------------|------------|-----------|
|           | Efeito (%) | p - valor     | Efeito (%) | p - valor | Efeito (%) | p - valor     | Efeito (%) | p - valor |
| X1        | -0,75      | 0,8093        | 1,75       | 0,4924    | 43,38      | <b>0,0195</b> | 3,13       | 0,3117    |
| X2        | -21,25     | <b>0,0019</b> | -1,25      | 0,6184    | 16,88      | 0,2155        | 1,88       | 0,5258    |
| X3        | 7,50       | 0,0615        | -0,25      | 0,9193    | 0,87       | 0,9429        | -0,38      | 0,8963    |
| X4        | 5,50       | 0,1317        | -0,75      | 0,7625    | -1,38      | 0,9104        | 1,63       | 0,5799    |
| X5        | -6,25      | 0,0982        | -2,50      | 0,3416    | -5,88      | 0,6357        | -0,63      | 0,8284    |
| X1X2      | -1,75      | 0,5800        | 2,00       | 0,4370    | 14,88      | 0,2647        | 0,38       | 0,8963    |
| X1X3      | 2,50       | 0,4387        | -1,50      | 0,5529    | 7,88       | 0,5304        | -0,38      | 0,8963    |
| X1X4      | -8,50      | <b>0,0432</b> | 4,50       | 0,1242    | 11,13      | 0,3873        | 1,63       | 0,5799    |
| X1X5      | 1,25       | 0,6896        | -0,25      | 0,9193    | -7,38      | 0,5555        | 1,88       | 0,5258    |
| X2X3      | -7,00      | 0,0739        | 0,50       | 0,8398    | -17,13     | 0,2100        | 0,88       | 0,7622    |
| X2X4      | 6,00       | 0,1080        | 3,50       | 0,2056    | 8,38       | 0,5061        | -1,13      | 0,6985    |
| X2X5      | 5,75       | 0,1193        | -1,25      | 0,6184    | -4,38      | 0,7225        | -1,88      | 0,5258    |
| X3X4      | -2,75      | 0,3981        | 0,00       | 1,0000    | -0,38      | 0,9755        | 0,63       | 0,8284    |
| X3X5      | 4,00       | 0,2412        | 2,75       | 0,3012    | -0,38      | 0,9755        | -2,13      | 0,4755    |
| X4X5      | -7,00      | 0,0739        | -0,75      | 0,7625    | -20,63     | 0,1468        | -0,13      | 0,9653    |

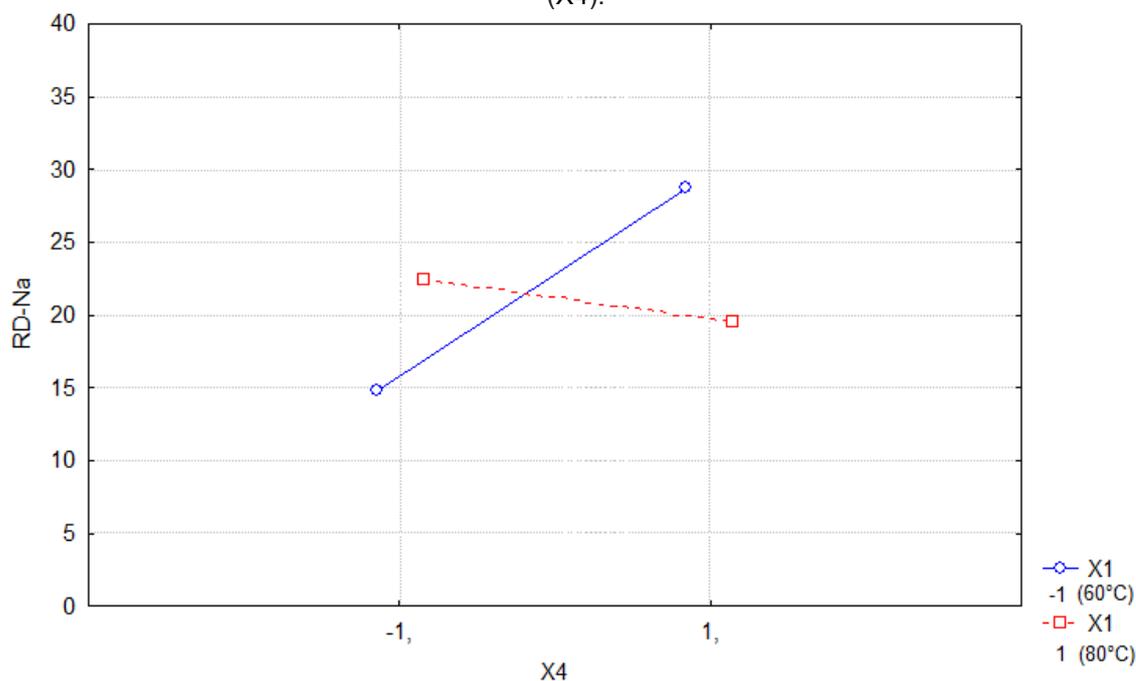
X1 = Temperatura para extração dos analitos; X2 = Massa de amostra; X3 = Volume da mistura dispersor/extrator; X4 = Concentração do extrator; X5 = Proporção do dispersor em relação ao extrator.

Fonte: Autoria própria, 2017.

A variável X2 teve um efeito negativo na recuperação do Na, o que significa que quando X2 passa do nível -1 para +1, ocorre uma redução de 21,25% no RD (%). Para a recuperação do Ca, a variável X1 teve um efeito positivo, significando

que ao passar X1 do nível -1 para +1 houve um aumento de 42,25% no RD (%). O efeito da interação X1X4 na recuperação de Na é melhor visualizado pelo gráfico de interação (Figura 6). Na Figura 6, vemos que no nível mais baixo de concentração do extrator (-1), a temperatura mais baixa (60 ° C) favorece a recuperação de Na. Por outro lado, no nível mais alto de concentração do extrator (1), a temperatura mais alta (80 ° C) favorece a recuperação do Na.

Figura 6 - Gráfico de interação das variáveis temperatura de extração (X1) e concentração do extrator (X4).



Fonte: Autoria própria, 2017.

### 5.2.2 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Após a análise dos efeitos das 5 variáveis foi realizado um DCCR  $2^2$  para as 2 variáveis que determinou-se como significativas.

Os valores codificados e reais utilizados no DCCR para as 2 variáveis estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Níveis reais e codificados utilizados no DCCR.

| Variáveis                                   | Níveis |     |     |      |      |
|---|--------|-----|-----|------|------|
|   | -1,41  | -1  | 0   | 1    | 1,41 |
| Temperatura para extração dos analitos (°C) | 60     | 63  | 70  | 77   | 80   |
| Massa de amostra (g)                        | 5,0    | 6,0 | 8,5 | 11,0 | 12,0 |

Fonte: Autoria própria, 2017.

Na Tabela 8, está mostrado o planejamento  $2^2$  com 3 repetições nos pontos centrais, adição de 4 pontos axiais com valores reais e codificados a uma distância  $\alpha = 1,41$  do ponto central e as colunas de resultados das diferenças das recuperações dos metais Na, K, Ca e Mg em óleo diesel em relação a 100% de recuperação, após 11 ensaios em triplicata que foram realizados em laboratório ( $n = 3$ ). De acordo com a Tabela 8, os valores de RD (%) foram de 1% a 24% para Na, de 5% a 26% para K, para Mg os resultados variaram de 3% a 30% e para Ca foram de 0% a 25%.

Tabela 8 - Matriz do DCCR com valores reais e codificados para o estudo e a diferença das recuperações em relação a 100% para Na, Mg, Ca e K em óleo diesel e suas relativas recuperações.

| Ensaio | X1        | X2       | Recuperação Na (%) |     |    | Recuperação Mg (%) |     |    | Recuperação Ca (%) |     |    | Recuperação K (%) |     |    |
|--------|-----------|----------|--------------------|-----|----|--------------------|-----|----|--------------------|-----|----|-------------------|-----|----|
|        |           |          | A                  | B   | C  | A                  | B   | C  | A                  | B   | C  | A                 | B   | C  |
| 1      | -1(63)    | -1(6)    | 12                 | 88  | ±1 | 5                  | 95  | ±6 | 29                 | 71  | ±0 | 1                 | 99  | ±2 |
| 2      | -1(63)    | 1(11)    | 1                  | 101 | ±3 | 19                 | 119 | ±2 | 16                 | 84  | ±5 | 2                 | 102 | ±3 |
| 3      | 1(77)     | -1(6)    | 18                 | 82  | ±5 | 21                 | 79  | ±5 | 3                  | 103 | ±4 | 8                 | 92  | ±3 |
| 4      | 1(77)     | 1(11)    | 5                  | 95  | ±1 | 12                 | 112 | ±1 | 5                  | 105 | ±3 | 3                 | 103 | ±5 |
| 5      | 0(70)     | -1,41(5) | 24                 | 76  | ±3 | 20                 | 80  | ±3 | 15                 | 115 | ±2 | 12                | 112 | ±5 |
| 6      | 0(70)     | 1,41(12) | 4                  | 96  | ±5 | 13                 | 87  | ±2 | 30                 | 70  | ±1 | 0                 | 100 | ±4 |
| 7      | -1,41(60) | 0(8,5)   | 1                  | 99  | ±3 | 13                 | 113 | ±1 | 7                  | 107 | ±4 | 5                 | 95  | ±5 |
| 8      | 1,41(80)  | 0(8,5)   | 2                  | 102 | ±2 | 23                 | 123 | ±3 | 9                  | 109 | ±4 | 9                 | 109 | ±3 |
| 9      | 0(70)     | 0(8,5)   | 8                  | 108 | ±3 | 25                 | 125 | ±2 | 8                  | 108 | ±3 | 11                | 111 | ±5 |
| 10     | 0(70)     | 0(8,5)   | 4                  | 104 | ±3 | 26                 | 126 | ±1 | 8                  | 108 | ±3 | 25                | 125 | ±2 |
| 11     | 0(70)     | 0(8,5)   | 5                  | 105 | ±4 | 13                 | 113 | ±6 | 13                 | 113 | ±5 | 3                 | 103 | ±5 |

X1 = Temperatura para extração dos analitos; X2 = Massa de amostra; A = diferença da recuperação em relação a 100%; B = Recuperação; C = Desvio padrão (n=3).

Fonte: Autoria própria, 2017.

Foi realizado a ANOVA para obter os efeitos e interações mais importantes das variáveis na recuperação de metais no diesel. Observou-se significativos os efeitos e interações das variáveis que apresentaram valor de  $p < 0,05$  em um intervalo de confiança de 95%.

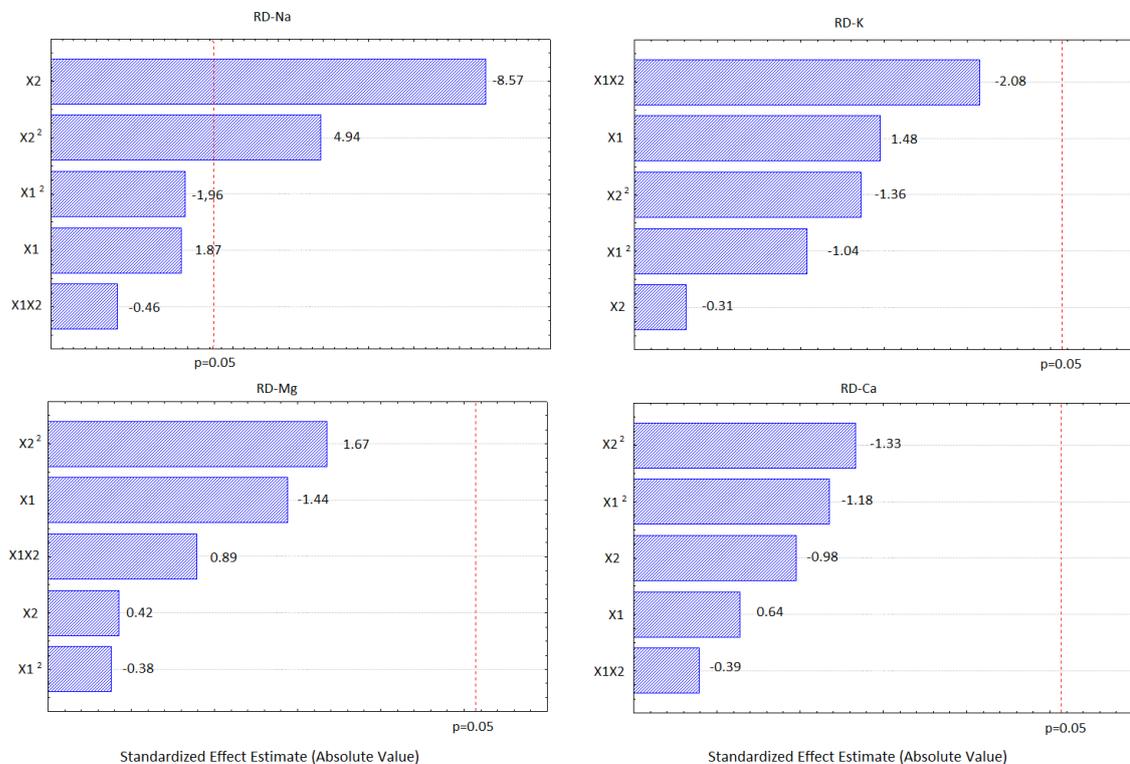
Os gráficos de Pareto na Figura 7 mostram os efeitos e interações das variáveis X1 e X2, bem como sua significância, no RD (%) de cada metal. Como pode-se observar na Figura 7, a única variável que apresentou significância estatística ( $p > 0,05$ ) foi o X2 (massa da amostra), tanto no quadrático quanto no linear, e apenas para a recuperação do Na. O modelo matemático com variáveis codificadas (X1 e X2) que descreve a variabilidade das respostas de RD (%) para Na é dado pela Equação 4:

Equação 4 – Modelo matemático para Na

$$\text{RD (\%)} = 5.66 - 6.54(X2) + 4.51(X2)^2 + 1.43 (X1) - 1.78(X1)^2 - 0.5(X1)(X2) \quad (4)$$

Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 7 - Gráfico de Pareto de efeito principal padronizado para o DCCR.



Fonte: Autoria própria, 2017.

A ANOVA revela que o modelo é altamente significativo a um nível de confiança de 95%, pois o valor F calculado (106,2490) é muito alto em comparação com o valor F<sub>5,5</sub> tabulado (5,05) e o valor p (0,0019) <0,05. Os valores dos coeficientes do modelo de regressão R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado são 0,9160 e 0,9580, respectivamente, indicando a relação significativa entre a variável independente (temperatura de extração e massa da amostra) e o valor de resposta (RD (%) para Na).

A qualidade e ajuste do modelo gerado aos dados foi avaliada pela análise de variância (ANOVA), a qual está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para o elemento Na com intervalo de confiança de 95%.

| <b>Fonte de Variância</b> | <b>SQ</b>    | <b>GL</b> | <b>QM</b> | <b>Fvalue</b> | <b>p-valor</b> |
|---------------------------|--------------|-----------|-----------|---------------|----------------|
| Regressão                 | 531,2439     | 5         | 106,2490  | 22,7997       | 0,0019         |
| X2                        | 341,6213     | 1         | 341,6213  | 78,8357       | 0,0124         |
| X2 <sup>2</sup>           | 113,7032     | 1         | 113,7032  | 26,2392       | 0,0361         |
| X1                        | 16,3221      | 1         | 16,3221   | 3,76663       | 0,1918         |
| X1 <sup>2</sup>           | 17,7908      | 1         | 17,7908   | 4,10558       | 0,1710         |
| X1X2                      | 1,0000       | 1         | 1,0000    | 0,23077       | 0,6784         |
| Resíduo                   | 23,3005      | 5         | 4,6601    |               |                |
| Falta de ajuste           | 14,6012      | 3         | 4,8671    | 1,12317       | 0,5029         |
| Erro puro                 | 8,6667       | 2         | 4,3333    |               |                |
| <b>Total</b>              | <b>554,5</b> | <b>10</b> |           |               |                |

R<sup>2</sup>= 0,9580; R<sup>2</sup>ajustado= 0,9160; SQ = Soma de quadrados;

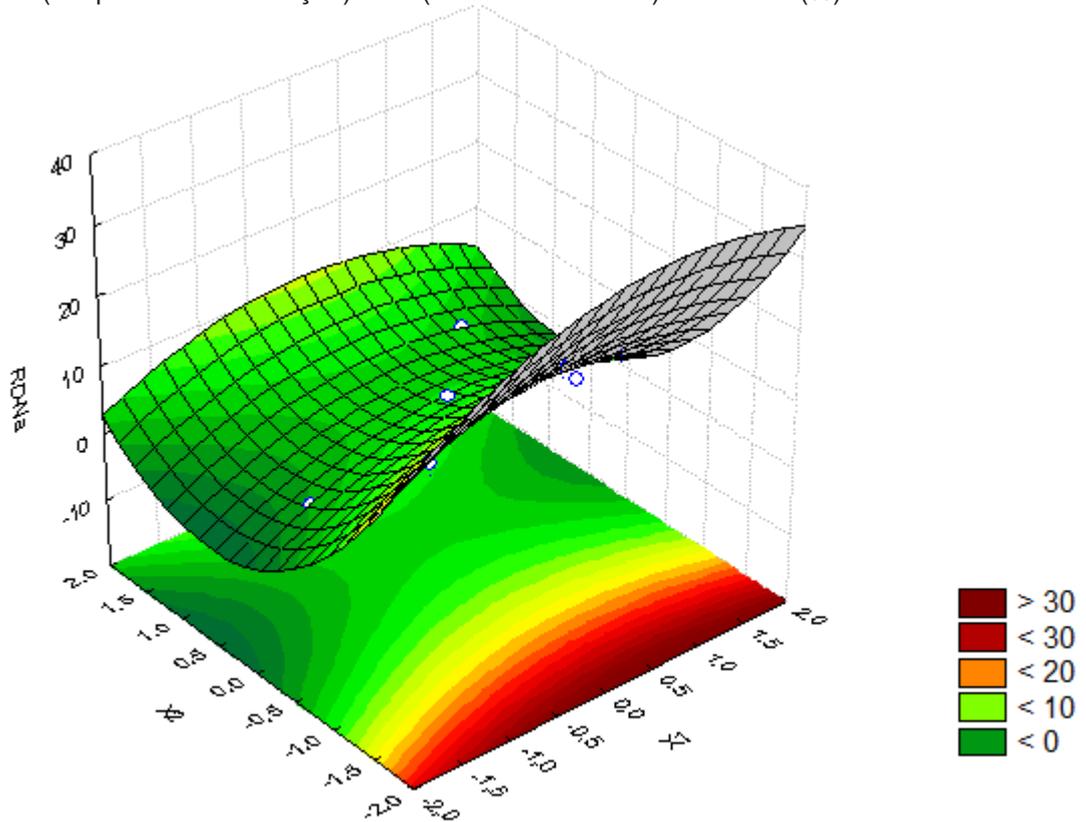
GL = Graus de liberdade; MQ = Quadrados médios.

Fonte: Autoria própria, 2017.

Pela Tabela 9 observou-se que o p-valor está abaixo do intervalo de confiança, sendo assim, o modelo é válido. O valor do coeficiente de determinação da regressão R<sup>2</sup> é aceitável com 91,60% de ajuste, logo, o modelo matemático gerado pode ser utilizado como modelo de predição.

A superfície de resposta correspondente ao modelo ajustado é mostrada na Figura 8.

Figura 8 - Gráfico de superfície de resposta obtido pelo DCCR usando as variáveis codificadas X1 (temperatura de extração) e X2 (massa da amostra) versus RD (%) de Na.



Fonte: Autoria própria, 2017.

A superfície possui um ponto mínimo com valores codificados  $X1 = 0,2971$  e  $X2 = 0,7428$  que corresponde a uma temperatura de extração de  $72,06^\circ\text{C}$  e massa de amostra de  $10,34\text{ g}$ . Nesses valores de temperatura de extração e massa de amostra é possível ter o menor valor de RD (%), ou seja, uma recuperação do Na próxima de 100%. Considerando os valores críticos de  $X1 = 0,2971$  e  $X2 = 0,297$ , o valor previsto pelo modelo para RD (%) é de  $3,45\%$ , o que corresponde à recuperação de metais na faixa de  $96,55\%$  a  $103,45\%$ .

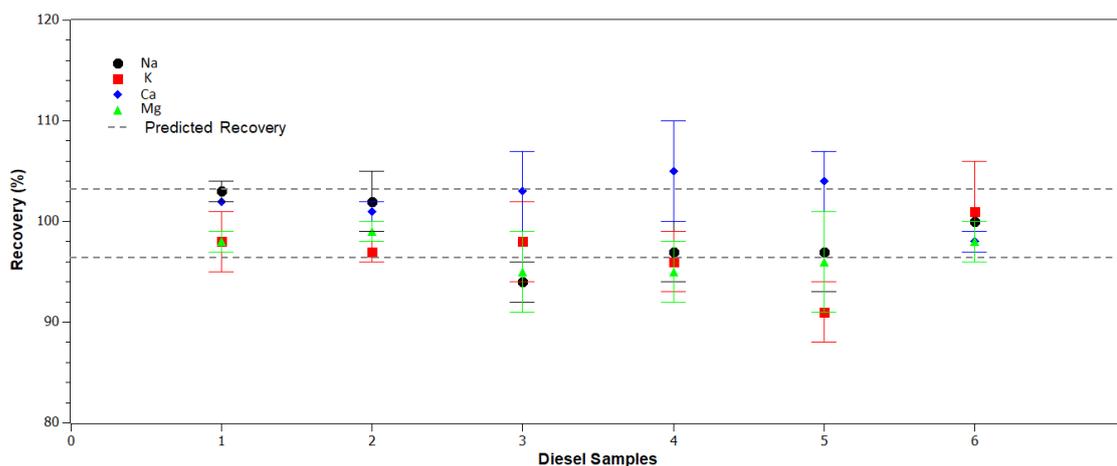
### 5.2.3 Teste de validação experimental do modelo

No teste de validação utilizou-se as condições fixadas. Os testes foram realizados em triplicata em 6 tipos diferentes de óleo diesel comercial, sendo que os valores apresentados na Figura 9 representam a média das triplicatas:

- Temperatura para extração dos analitos:  $70^\circ\text{C}$ ;

- Massa das amostras: 10 g;
- Volume da mistura dispersor/extrator: 1,0 mL;
- Concentração do agente extrator: 1,0 mol·L<sup>-1</sup>;
- Proporção do agente dispersor em relação ao agente extrator: 80%.

Figura 9 - Teste de validação com 6 tipos diferentes de óleo diesel comercial.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Observando a Figura 9, verifica-se que a maioria dos valores de recuperação obtidos experimentalmente está dentro da faixa de recuperação prevista pelo modelo (96,55% a 103,45%). Os valores das recuperações experimentais ficaram entre 94% e 103%, 91% e 101%, 95% e 99%, 98% e 105%, para Na, K, Mg e Ca, respectivamente. Tanto os valores de recuperação quanto os valores de RSD para todos os metais estudados são analiticamente adequados, especialmente se considerarmos que a concentração desses metais nas amostras de diesel é baixa (aproximadamente 1,0 µg g<sup>-1</sup>). Os valores de recuperação permaneceram entre 80 e 110% e o RSD máximo foi inferior a 11%, conforme recomendado por Gonzalez e Herrador (2007).

### 5.3 APLICAÇÃO DE RP-DLLME EM DIESEL

Após a otimização do procedimento, foram definidas as condições consideradas adequadas para a aplicação do procedimento de RP-DLLME em

amostras de óleo diesel para posterior determinação de Na, K, Ca e Mg. Dentre os parâmetros avaliados, as melhores condições estão mostradas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições ajustadas para aplicação de metodologia de RP-DLLME para determinação de Na, K, Ca e Mg em amostras de óleo diesel.

| <b>Parâmetros</b>   | <b>Melhores condições</b>                |
|---|--|
| Solvente dispersor  | Isopropanol                              |
| Solvente extrator   | HNO <sub>3</sub> 1,0 mol·L <sup>-1</sup> |
| Centrifugação   | 10 min a 3600 g                          |
| Temperatura   | 70 °C                                    |
| Massa de amostra  | 10 g                                     |
| Volume da mistura dispersor/extrator                              | 1,0 mL                                   |
| Concentração do agente extrator                                   | 1,0 mol·L <sup>-1</sup>                  |
| Proporção do agente dispersor em relação ao agente extrator (v/v) | 80%                                      |

Fonte: Autoria própria, 2017.

A partir dos ajustes das condições do método, o mesmo pode ser caracterizado e aplicado em amostras de diesel comercial para quantificação dos analitos. A exatidão do método foi avaliada por meio de ensaios de recuperação aplicados em diferentes amostras comerciais de diesel.

### 5.3.1 Curva de calibração e faixa linear para determinação de Na, K, Ca e Mg por F AAS

Os dados da curva analítica, coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) e equação da reta estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Coeficiente de correlação linear, equação da reta e faixa linear da curva de calibração externa para Na, K, Ca e Mg por F AAS.

| <b>Analito</b> | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>Equação da reta</b> | <b>Faixa linear, mg·L<sup>-1</sup></b> |
|----------------|----------------------|------------------------|--|
| <b>Na</b>      | 0,995                | $y = 0,3927x + 0,1502$ | 0,1 - 2,0                              |
| <b>K</b>       | 0,996                | $y = 0,4804x - 0,0100$ | 0,1 - 2,0                              |
| <b>Ca</b>      | 0,996                | $y = 0,0627x - 0,0020$ | 0,1 - 2,0                              |
| <b>Mg</b>      | 0,995                | $y = 0,9269x - 0,0167$ | 0,1 - 2,0                              |

$R^2$  = Coeficiente de correlação linear.

Fonte: Autoria própria, 2017.

Para Na, K, Ca e Mg observou-se faixa linear entre as concentrações de 0,1 a 2,0 mg·L<sup>-1</sup>. Todos os analitos obtiveram um coeficiente de correlação linear igual ou superior a 0,99, os quais podem ser considerados lineares (GREEN, 1996).

Todas as brancos das amostras reais apresentaram concentração 0 mg·L<sup>-1</sup>.

### 5.3.2 Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O LD e o LQ instrumentais e do método proposto foram calculados conforme recomendado pelo INMETRO (2011). Os LDs e LQs instrumentais foram determinados a partir de medidas do branco das amostras (n=10) para todos os analitos. O branco foi preparado a partir de 1 mL de mistura dos solventes extrator e dispersor diluídos em balão volumétrico de 5 mL com água ultrapura e adição de solução de Schinkel 0,5% (v/v).

Para a determinação do LD e do LQ do método foram levados em consideração a aferição, a massa da amostra e a diluição durante o preparo das amostras. O LD e o LQ do método proposto estão mostrados em mg·kg<sup>-1</sup>. Na Tabela 12 estão apresentados os valores referentes ao LD e LQ do método.

Tabela 12 - Limite de quantificação e detecção do método desenvolvido

| <b>Analito</b> | <b>LD (mg·kg<sup>-1</sup>)</b> | <b>LQ (mg·kg<sup>-1</sup>)</b> |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>Na</b>      | 0,04                           | 0,13                           |
| <b>K</b>       | 0,09                           | 0,27                           |
| <b>Ca</b>      | 0,01                           | 0,02                           |
| <b>Mg</b>      | 0,11                           | 0,17                           |

LD = Limite de detecção do método desenvolvido; LQ = Limite de quantificação do método desenvolvido.

Fonte: Autoria própria, 2017.

Os valores correspondentes ao LD e ao LQ estão muito inferiores aos limites máximos estipulados pela legislação internacional vigente para amostras de óleo diesel. Os limites máximos para a soma de Na e K são de 5 mg·kg<sup>-1</sup> e a soma de Ca e Mg também não pode ultrapassar 5 mg·kg<sup>-1</sup>.

## 6 CONCLUSÕES

No presente estudo um método de preparo de amostra para determinação de Na, K, Ca e Mg em óleo diesel comercial foi desenvolvido com a finalidade de simplificar a etapa de preparo de amostras, usando RP-DLLME. Com o procedimento RP-DLLME proposto foi possível promover agilidade nas análises de rotina exigidas pela legislação e realizadas em amostras de diesel para determinação desses elementos por F AAS, pois as fases de extração e pré-concentração dos analitos puderam ser realizadas de forma simultânea.

Para o procedimento de preparo de amostras proposto, chegou-se nos seguintes valores para cada variável: mistura de solventes isopropanol (dispensor, 800  $\mu\text{L}$ ) e  $\text{HNO}_3$  1,0  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (extrator, 200  $\mu\text{L}$ ); massa de amostra (10 g), temperatura de pré-aquecimento de 70 °C, centrifugação (10 min a 3600 g).

O procedimento de RP-DLLME proposto nessa pesquisa mostrou-se rápido e de fácil execução, quando comparado a outras técnicas (ICP OES, ICP MS, F AAS) utilizadas para preparo de amostras de óleo diesel, as quais geralmente demandam de mais tempo e possuem um custo elevado, como por exemplo, digestão por via úmida assistida por micro-ondas.

As principais vantagens do método proposto são tempo reduzido na etapa de preparo de amostras, simplicidade na execução e consumo reduzido de solventes, característica desejável para o preparo de amostras e para um menor impacto ao meio ambiente. O método oficial (ICP OES) tem como desvantagem a introdução direta de amostras com alta carga orgânica pode causar sobrecarga, extinção do plasma, instabilidade do sinal e deposição de resíduos de carbono na tocha, desencadeando o mau desempenho do instrumento.

Na etapa de determinação dos analitos por F AAS, foi possível a calibração externa com soluções de referências, suprimindo a necessidade de ajustes de viscosidade, do uso de solventes como xileno e querosene e de padrões multielementares organometálicos o que resultaria em aumento no custo das análises.

Quanto às características analíticas do método, ainda pode-se destacar os valores satisfatórios para LD e LQ, exatidão (91 a 105%) e precisão (melhor que 5%). Dessa forma, os aspectos relacionados acima comprovam a viabilidade de

aplicação do método proposto para análises de rotina para amostras de óleo diesel para determinação de Na, K, Ca e Mg por FAAS.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Resolução ANP Nº 45 de 25.08.2014 – DOU 26.08.2014**. Disponível em: [http://www.lex.com.br/legis\\_25883261\\_RESOLUCAO\\_N\\_45\\_DE\\_25\\_DE\\_AGOSTO\\_DE\\_2014.aspx](http://www.lex.com.br/legis_25883261_RESOLUCAO_N_45_DE_25_DE_AGOSTO_DE_2014.aspx). Acesso em 01 set. 2016.

\_\_\_\_\_. ANP. **Resolução ANP Nº 65 de 9.12.2011 – DOU 12.12.2011**. Disponível em: [http://www.cntdespoluir.org.br/Documents/PDFs\\_Legislacao/RES\\_ANP\\_N\\_65\\_2011.pdf](http://www.cntdespoluir.org.br/Documents/PDFs_Legislacao/RES_ANP_N_65_2011.pdf). Acesso em 01 set. 2016.

\_\_\_\_\_. ANP. **Resolução ANP Nº 7 de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008**. Disponível em: [http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico\\_legiscalcao/res\\_7\\_comercializacao\\_biodiesel.pdf](http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico_legiscalcao/res_7_comercializacao_biodiesel.pdf). Acesso em 01 set. 2016.

AL-SAIDI, H. M.; EMARA, A. A. A. **The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes**. Journal of Saudi Chemical Society, 18, 745-761. 2014.

AMAI, R. S.; DONATI, G. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. **A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry**. Microchemical Journal, 106, 318-322. 2013.

CALDAS, L. F. S.; BRUM, D. M.; PAULA, C. E. R. de; 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, 110, 21-27. 2013.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G. **Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas**. Química Nova, 34, 1604-1617. 2011.

CARBALLO, S.; TERÁN, J.; SOTO, R. M.; CARLOSENA, A.; ANDRADE, J. M.; PRADA, D. **Green approaches to determine metals in lubricating oils by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)**. Microchemical Journal, 108, 74-80. 2013.

CASTRO, M. D. L. e CAPOTE, F. P. **Analytical applications of ultrasound. Techniques and instrumentation in analytical chemistry**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387, 249-257. 2007.

CHENG, J.; ZHOU, Y.; ZUO, H.; DAI, G.; GUO, X. **Application of dispersive liquid-liquid microextraction and reversed phase-high performance liquid chromatography for the determination of two fungicides in environmental water samples**. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 90, 845-855. 2010.

DADFARNIA, S.; SHABANI, A. M. H. **Recent development in liquid phase microextraction for determination of tracelevel concentration of metals - A review.** *Analytica Chimica Acta*, 658, 107-119. 2010.

DIONÍSIO, A. G. G.; BATISTÃO, M. B.; SANTOS, V. B. dos; ICERI, T. M.; CASSIANO, N. M.; CASS, Q. B. **Novas tendências em preparo de amostras para cromatografia líquida.** *Scientia Chromatographica* Vol.2, N°3, 19-29. 2010.

EBDON, L.; EVANS, E. H. **An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry.** Wiley. 1998.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 14538: **Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of Ca, K, Mg and Na Content by Optical Emission Spectral Analysis with Inductively Coupled Plasma (ICP OES).** Brussels, 2002.

FARAJZADEH, M. A.; MOGADDAM, M. R.; GHORBANPOUR, H. **Development of a new microextraction method based on elevated temperature dispersive liquid-liquid microextraction for determination of triazole pesticides residues in honey by gas chromatography-nitrogen phosphorus detection.** *J Chromatogr A*, 1347, 8-16. 2014.

GONZÁLEZ, A. Gustavo; HERRADOR, M. Ángeles. **A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles.** *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 3, p. 227-238, 2007.

GREEN, J. M. **A Practical Guide to Analytical Method Validation.** *Analytical Chemistry News & Features*. 305-309. 1996.

GRINDLAY, G.; MAESTRE, S.; GRAS, L.; MORA, J. **Introduction of organic solvent solutions into inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using a microwave assisted sample introduction system.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21, 1403-1411. 2006.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos.** Revisão 04, julho de 2011. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/>. Acesso em 13 mar. 2017.

IQBAL, J.; CARNEY, W, A.; LACAZE, S.; THEEGALA, C, S. **Metals Determination in Biodiesel (B100) by ICP-OES with Microwave Assisted Acid Digestion.** *The Open Analytical Chemistry Journal*, 4, 18-26. 2010.

JAHROMI, E. Z.; BIDARI, A.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M.; JAMALI, M.R. **Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: ultra-trace determination of cadmium in water samples.** *Analytica Chimica Acta*, 585, 305-311. 2010.

KRUG, F. J.; **Métodos de preparo de amostras.** 1ª edição. Piracicaba. 13 -15. 2008.

L'VOV, B. V. **Fifty Years of Atomic Absorption Spectrometry**. Journal of Analytical Chemistry, 60, 434 - 446. 2005.

LAJUNEN, L. H. J.; PERÄMÄKI, P. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. Royal Society of Chemistry. 2004.

LIANG, P.; SANG, H. **Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration**. Analytical Biochemistry, 380, 21-25. 2008.

LÓPEZ, I. G.; BRICEÑO, M.; VICENTE, M., Y.; HERNÁNDEZ, C. M. **Rapid screening of water soluble arsenic species in edible oils using dispersive liquid-liquid microextraction**. Food Chemistry, 167, 396-401. 2015.

LÓPEZ, I. G.; VICENTE, M. Y.; HERNÁNDEZ, C. M. **Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid-liquid microextraction**. Talanta, 124, 106-110. 2014.

LOWENSTERN, P.; REISMAN, E. **Analysis of diesel using the 4100 MP-AES**. Agilent Technologies, Melbourne – Austrália, 2011. Disponível em: [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem). Acesso em 01 set. 2016.

MANNING, D. C.; CAPACHO, L. D. **Dissociation and ionization effects in atomic absorption spectrochemical analysis**. Analytica Chimica Acta, 36, 312-318. 1966.

MARAN, J. P.; PRIYA, B. **Modeling of ultrasound assisted intensification of biodiesel production from neem (*Azadirachta indica*) oil using response surface methodology and artificial neural network**. Fuel, v. 143, p. 262-267, 2015.

MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G. CALDAS, S. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. **Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações**. Scientia Chromatographica, 4, 35-51. 2012.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, Revista Química Nova, Vol. 32, Nº 7, 2009.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012. 523 p.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. John Wiley & sons, 2017.

MOREIRA, B. J.; YOKOYA, J. M. C.; GAITANI, C. N. **Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME): fundamentos, inovações e aplicações biológicas**. Scientia Chromatographica, 6(3), 186-204. 2014.

MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. de O. **Estatística básica**. 7. ed. São Paulo: Saraiva, 2011. 540 p.

NOMNGONGO, Philiswa N.; NGILA, J. Catherine. **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, 98, 54-59. 2014.

OLIVEIRA, J. C.M.; TEREZO, A. J.; LOPES, C. F. **Avaliação da presença de contaminantes em óleo diesel B S1800**. 53º Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro – RJ, Revista Química Ambiental, 2013.

PICOLOTO, Rochele Sogari. **Determinação de halogênios em amostras biológicas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria – RS, 2014.

RAMAKRISHNA, T. V.; WEST, P. W.; ROBINSON, J. W. **The determination of calcium and magnesium in acetylene flames**. Analytical Chimica Acta, 40, 347-350. 1968.

REZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEINIA, M.; AGHAEI, E.; AHMAD, I. F.; BERIJANI, S. **Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction**. Journal of Chromatography A, 1116, 1-9. 2006.

REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. **Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method**. Journal of Chromatography A, 1217, 2342–2357. 2010.

REZENDE, Y. R. R. S.; NOGUEIRA, J. P.; NARAIN, N. **Comparison and optimization of conventional and ultrasound assisted extraction for bioactive compounds and antioxidant activity from agro-industrial acerola (Malpighia emarginata DC) residue**. LWT-Food Science and Technology, v. 85, p. 158-169, 2017

RIELLA, H. G. Disponível em: <http://www.jfpharma.com.br/files/farma/17.pdf>. Acesso em 30 Ago. 2016.

RIOS, A.; ESCARPA, A.; SIMONET, B. **Portability of Miniaturized Analytical Systems**. John Wiley & Sons, 2009.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. Cárita, 3ª Edição, Campinas – SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014. 326 p.

ROSA, F. C.; DUARTE, F. A.; PANIZ, J. N. G.; HEIDRICH, G. M.; NUMES, M. A. G.; FLORES, E. M. M.; DRESLLER, V. L. **Dispersive liquid-liquid microextraction: An efficient approach for the extraction of Cd and Pb from honey and determination by flame atomic absorption spectrometry**. Microchemical Journal 123, 211–217. 2015.

- SANT'ANA, F. W.; SANTELLI, R. E.; CASSELLA, A. R.; CASSELLA, R. J. **Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry.** *Jornal of Hazardous Materials*, 149, 67-74. 2007.
- SCHINKEL, H.; FRESENIUS, Z. **Determination of Calcium, Magnesium, Strontium, Potassium, Sodium, Iron, Manganese, Chromium, Nickel, Copper, Zinc and Cadmium by Flame AAS.** *Analytical Chemistry*. 317, 10-26. 1984.
- SCHUHKNECHT, W.; H. SCHINKEL, H.; FRESENIUS, Z. **Beitrag Zur der Anregungs bee in flussung bei flamen spektral analytischen Unter suchungen.** *Analytical Chemistry*, 164, 161-183. 1963.
- SOUZA, M. de O.; RAINHA, K. P.; CASTRO, E.V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; FERREIRA, R. de Q. **Análise exploratória das concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos.** *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 7, 980-986, 2015.
- SOUZA, Roseli Martins de. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos-traço em amostras oleosas e pastosas por ICP OES e ICP MS.** Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC Rio, 2007.
- SPIETELUN, A.; MARCINKOWSKI, L.; GUARDIA, M.; NAMIEŚNIK, J. **Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques.** *Talanta*, 119, 34-45. 2014.
- TRANCHIDA, P, Q.; MAIMONE, M.; PURCARO, G.; DUGO, P.; MONDELLO, L. **The penetration of green sample-preparation techniques in comprehensive two-dimensional gas chromatography.** *Trends in Analytical Chemistry*, 71, 74-84. 2015.
- WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry.** New York: Wiley-VCH, 1999.
- XU, Dong-Ping et al. **Ultrasound-assisted extraction of natural antioxidants from the flower of *Limonium sinuatum*: Optimization and comparison with conventional methods.** *Food chemistry*, v. 217, p. 552-559, 2017.