

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

JÉSSICA FROES DE BRITO WENDT

**EMPREGO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM
FASE REVERSA COMO MÉTODO VERDE DE PREPARO DE AMOSTRAS
DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu e Fe**

MEDIANEIRA

2021

JÉSSICA FROES DE BRITO WENDT

**EMPREGO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM
FASE REVERSA COMO MÉTODO VERDE DE PREPARO DE AMOSTRAS
DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu e Fe**

**Use of reverse phase dispersive liquid-liquid microextraction as a green
method for sample preparation of insulating mineral oil for further
determination of Cu and Fe**

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

Orientador: Éder Lisando de Moraes Flores

Coorientador: Oldair Donizette Leite

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.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Medianeira



JESSICA FROES DE BRITO WENDT

EMPREGO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE REVERSA COMO MÉTODO VERDE DE PREPARO DE AMOSTRAS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE PARA A DETERMINAÇÃO DE CU E FE.

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: 21 de Setembro de 2021

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

Prof.a Marcia Foster Mesko, Doutorado - Universidade Federal de Pelotas (Ufpel)

Prof.a Poliana Macedo Dos Santos, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 04/04/2022.

Dedico este trabalho a Deus, que nos criou e foi criativo nesta tarefa. Seu fôlego de vida foi o meu sustento e me deu coragem para questionar realidades e propor sempre um novo mundo de possibilidades.

A minha família, por sempre acreditar nos meus sonhos, por vocês quero ser uma pessoa melhor e tornar o mundo um lugar melhor.

Eu os amo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, sem seu agir, sua direção e ajuda eu não teria capacidade para chegar até aqui, por estar presente em todos os momentos e por me conceder saúde, disposição e sabedoria para alcançar mais uma vitória.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, pela oportunidade de participar do programa e desenvolver esse trabalho, com excelentes professores e um ótimo ambiente.

Ao meu orientador professor Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores, por sua disponibilidade, orientação, paciência e suporte durante todo esse período. Ao meu coorientador professor Dr. Oldair Donizette Leite pela participação, contribuições e suporte durante a execução desse trabalho. Ao professor Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt pela participação no exame de qualificação e por todas as contribuições para o crescimento desse trabalho.

Aos meus pais que me ensinaram a buscar meus sonhos, mesmo que com muito trabalho, mas sem nunca passar por cima dos meus semelhantes, por todas as orações, ensinamentos e por não medirem esforços para me ajudar a realizar os meus sonhos e objetivos.

Ao meu esposo que sempre esteve presente e sempre me apoiou, pelo seu carinho, compreensão e motivação. Agradeço a todos meus amigos e colegas que fizeram parte ou acompanhou a minha história durante esse período.

A empresa Comtrafo Industria de Transformadores Elétricos S.A, de Cornélio Procopio – PR, e à empresa Enertel Materiais Elétricos, de Foz do Iguaçu - PR, por terem cedido as amostras de óleo mineral isolante em suas diferentes fases de uso.

Ao professor Dr. Érico Marlon de Moraes Flores pela realização de determinações de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante.

A CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira, Paraná, Brasil, pelos ensaios realizados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 (Bolsa Demanda Social – Processo 8888.487276/2020-00).

A todos, muito obrigada!

RESUMO

Neste estudo foi desenvolvido um método de preparo de amostra empregando a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME), para a extração e pré-concentração de Cu e Fe, em amostras de óleo mineral isolante de base parafínica. A determinação dos analitos foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), utilizando calibração externa com soluções de referência aquosas. O preparo das amostras por RP-DLLME foi realizado com uma mistura de solventes extrator e dispersor, injetados sobre a amostra, em seguida a fase aquosa contendo os analitos foi separada por centrifugação. As condições de preparo como tipo, concentração e volume do solvente extrator, tipo e volume do agente dispersor, temperatura de aquecimento, tempo de agitação, tempo de centrifugação e massa de amostra foram ajustadas. Os limites de quantificação (LOQ) para Cu e Fe foram de 0,0037 e 0,0103 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente e, os limites de detecção (LOD) foram de 0,0061 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu e 0,0020 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Fe. A recuperação dos analitos variou de 98 a 104% para o Fe, com RSD inferior a 7%, já para o cobre a recuperação variou de 98 a 106%, com RSD inferior a 3%. O método proposto também foi aplicado para a determinação dos analitos em amostras com diferentes estágios de uso do óleo mineral isolante: óleo novo, pouco usado, usado e queimado. Foi realizada uma comparação entre o método proposto e outros dois métodos de referência utilizando a ferramenta métrica Analytical GREENness e o software AGREE, afim de caracterizar os três métodos por meio de scores com base nos Princípios da Química Analítica Verde. O método desenvolvido foi considerado adequado para a determinação de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante, e ainda apresenta várias vantagens, como simplicidade de operação, o uso de elevada massa de amostra, baixo consumo de reagentes, menor geração de resíduos, e possui elevada frequência analítica. Este estudo é a primeira aplicação da RP-DLLME no preparo de uma matriz de óleo mineral isolante.

Palavras-chave: química analítica verde; preparo de amostras; RP-DLLME; óleo mineral isolante.

ABSTRACT

In this study, a sample preparation method was developed using reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) for the extraction and pre-concentration of Cu and Fe in paraffin-based insulating mineral oil samples. The determination of analytes was performed by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), using external calibration with aqueous reference solutions. Sample preparation by RP-DLLME was performed with a mixture of extracting and dispersing solvents injected over the sample, then the aqueous phase containing the analytes was separated by centrifugation. Preparation conditions such as type, concentration and volume of extracting solvent, type and volume of dispersing agent, heating temperature, stirring time, centrifugation time and sample mass were adjusted. The limits of quantification (LOQ) for Cu and Fe were 0.0037 and 0.0103 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively, and the limits of detection (LOD) were 0.0061 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cu and 0.0020 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Fe. The recovery of analytes ranged from 98 to 104% for Fe, with an RSD below 7%, while for copper the recovery ranged from 98 to 106%, with an RSD below 3%. The proposed method was also applied for the determination of analytes in samples with different stages of use of the insulating mineral oil: new oil, little used, used and burned. A comparison was made between the proposed method and two other reference methods using the metric tool Analytical GREENness and the AGREE software, in order to characterize the three methods through scores based on the Principles of Green Analytical Chemistry. The method developed was considered adequate for the determination of Cu and Fe in insulating mineral oil samples, and it still has several advantages, such as simplicity of operation, the use of high sample mass, low consumption of reagents, less waste generation, and it has a high analytical frequency. This study is the first application of RP-DLLME in the sample preparation of an insulating mineral oil matrix.

Keywords: green analytical chemistry; sample preparation; RP-DLLME; insulating mineral oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema de decomposição por radiação micro-ondas com frascos em rotor, sob ação da radiação micro-ondas.	27
Figura 2. Resultado da separação de fases após preparo de amostra por extração induzida por quebra de emulsão.	29
Figura 3. Procedimento geral de DLLME.	30
Figura 4. Esquema de um espectrômetro de absorção atômica com chama... ..	36
Figura 5. Procedimento de RP- DLLME em amostra de óleo mineral isolante.	47
Figura 6. Efeito do uso de HNO ₃ e HCl como solventes extratores na recuperação de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante.	55
Figura 7. Efeito do uso de isopropanol e n-propanol como solventes dispersores na recuperação de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante.	56
Figura 8. Ensaios de recuperação para avaliação da concentração de HNO ₃	58
Figura 9. Ensaios de recuperação para avaliação da proporção de solvente dispersor.....	59
Figura 10. Ensaios de recuperação para a avaliação de diferentes temperaturas das amostras.....	61
Figura 11. Ensaios de recuperação para avaliação do volume da solução dispersor/extrator.	63
Figura 12. Ensaios de recuperação para a avaliação de diferentes tempos de agitação no vortex.	65
Figura 13. Ensaios de recuperação para a avaliação de diferentes tempos de centrifugação.....	66
Figura 14. Ensaios de recuperação para a avaliação de diferentes massas de amostra.	69
Figura 15. Eficiência de recuperação, em quatro níveis, de Cu e Fe em solvente.	71
Figura 16. Análise da Química Analítica Verde aplicada ao método de preparo de amostra por (A) RP-DLLME, (B) extração induzida por quebra de emulsão, com determinação por F AAS e (C) MAWD e determinação por ICP-MS para Cu e por MIP-OES para Fe, de acordo com o software AGREE, considerando n = 3.	78

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1. Comparação entre as características de óleos naftênicos e parafínicos.....	21
Quadro 2. Diferenças entre os óleos de base parafínica e de base naftênica. 22	
Quadro 3. Elementos metálicos determinados e comprimentos de ondas sugeridos.....	33
Tabela 1. Composição admitida para definir o tipo de óleo isolante parafínico.	21
Tabela 2. Utilização de RP-DLLME para o preparo de diferentes matrizes.	32
Tabela 3. Os 12 princípios da química analítica verde proposto por Galuszka, Migaszewski e Namiński (2013).....	37
Tabela 4. Parâmetros instrumentais para a determinação de Cu e Fe.	51
Tabela 5. Condições otimizadas para preparo de amostras por RP-DLLME para a determinação de Cu e Fe em óleo mineral isolante.	70
Tabela 6. Ensaios de recuperação em diferentes níveis de concentração dos analitos (média \pm RSD (%), n = 5).....	72
Tabela 7. Avaliação da precisão por repetibilidade para Cu e Fe na amostra de óleo mineral isolante, extraídos por RP-DLLME, com n = 5.....	72
Tabela 8. Resultados para Cu e Fe, determinados por F AAS, após aplicação da RP-DLLME em amostras de óleo mineral isolante (média \pm desvio padrão, n = 5).....	74
Tabela 9. Limites de detecção e quantificação do método proposto e método de referência.	75
Tabela 10. Comparação entre o método proposto e o de referência para posterior determinação de Cu e Fe em óleo mineral isolante por F AAS.....	77

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i> .
Ca	Cálcio.
CA	Corrente alternada.
CC	Corrente contínua.
CRM	Materiais de Referência Certificados, do inglês <i>Certified Reference Materials</i> .
Cu	Cobre.
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva, do inglês <i>Dispersive liquid-liquid microextraction</i> .
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> .
Fe	Ferro.
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> .
HCl	Ácido clorídrico.
HNO ₃	Ácido nítrico.
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> .
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> .
K	Potássio.
Li	Lítio.
LOD	Limite de detecção, do inglês <i>limit of detection</i> .
LOQ	Limite de quantificação, do inglês <i>limit of quantification</i> .
MAWD	Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês <i>Microwave-Assisted Wet Digestion</i> .
MIP-OES	Espectrometria de emissão óptica de plasma induzida por micro-ondas, do inglês <i>Microwave-induced plasma optical emission spectrometry</i> .
Mg	Magnésio.
Na	Sódio.

ON	Óleo novo
OPU	Óleo com pouco uso
OQ	Óleo queimado
OU	Óleo usado
ppm	Partes por milhão.
R ²	Coefficiente 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> .
v/v	volume/volume.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	ÓLEO MINERAL ISOLANTE	18
2.1.1	Processo de produção de óleo mineral isolante	20
2.1.2	Principais contaminantes de óleo mineral isolante	23
2.2	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA.....	25
2.2.1	Digestão assistida por radiação micro-ondas (MAWD)	26
2.2.2	Extração induzida por quebra de emulsão.....	28
2.2.3	Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME).....	29
2.2.4	Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME)	31
2.3	MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu E Fe EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE.....	33
2.3.3	Espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)	35
3	OBJETIVOS	40
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	INSTRUMENTAÇÃO	41
4.2	REAGENTES, MATERIAIS E SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA.....	41
4.3	AMOSTRAS.....	42
4.4	FORTIFICAÇÃO	43
4.5	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA PARA RP-DLLME	
	43	
4.5.1	Massa de amostra	44
4.5.2	Avaliação do solvente dispersor	44
4.5.3	Concentração do solvente extrator	44
4.5.4	Vortex	45
4.6	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu E Fe EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE TRANSFORMADOR	45
4.7	CONDIÇÕES PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu E Fe POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (F AAS).....	51
4.7.1	Calibração do equipamento	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53

6. CONCLUSÃO.....	81
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Os transformadores de potência são considerados um dos componentes mais críticos do sistema de redes de energia elétrica, pois uma falha pode levar a desativação da transmissão e distribuição de energia, além de ser potencialmente destrutivo, causar danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Estudos estatísticos de falhas em transformadores reconhecem que 75% dos colapsos em suas estruturas foram causados por questões de isolamento dielétrico (EPRI, 2007), além disso, transformadores com falhas devido a problemas de isolamento possuem vida útil média de 17,8 anos, quase metade do esperado (35 a 40 anos) (BARTLEY, 2006). Desta forma, a vida útil e a confiabilidade operacional dos transformadores dependem principalmente das características e qualidades do material isolante.

Os sistemas isolantes de transformadores consistem em papel (isolamento sólido) imerso em óleo (isolamento líquido), com propriedades dielétricas e de resfriamento. Dentre os líquidos isolantes o óleo mineral é o mais utilizado, por apresentar propriedades de resfriamento de alto desempenho, alta resistência à degradação e baixo custo, porém, ele também pode ser instável, apresentar riscos de incêndio e ser ambientalmente hostil (AZLI *et al.*, 2019; MANEEROT *et al.*, 2018; MEHTA *et al.*, 2016; RAO *et al.*, 2016).

As falhas no sistema de isolamento podem estar relacionadas à corrosão e a reações químicas, que resultam no acúmulo de subprodutos de corrosão (BRUZZONITI *et al.*, 2012), favorecendo o envelhecimento precoce e possíveis impactos ambientais. Dentre as reações químicas, a oxidação ocorre devido à presença de água, oxigênio e elementos metálicos (CALDAS *et al.*, 2014). Dentre os metais, o cobre (Cu) e ferro (Fe) se destacam, pois a sua presença provoca a diminuição da tensão interfacial e o aumento do fator de dissipação dielétrica, além de serem catalisadores de degradação, resultando na perda das características isolantes do óleo (WANG *et al.*, 2018; BRUZZONITI *et al.*, 2012).

A determinação de metais em óleos isolantes é recomendada, nos EUA, pela *American Society for Testing and Materials*, por meio da sua normativa ASTM D7151 – 15, que homogeneiza as amostras, diluí com querosene e

quantifica por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). Apesar de ser um dos métodos mais utilizados, este procedimento apresenta como principais desvantagens o alto teor de carbono na amostra e a dificuldade de se obter a viscosidade adequada na presença de querosene, que causa uma nebulização instável e desliga a tocha de plasma, além de usar um solvente tóxico que pode causar danos ao operador e ao meio ambiente. No Brasil a determinação de Cu e Fe em óleo mineral isolante é estabelecida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) pela da NBR 10576/17 que recomenda a realização dos ensaios de determinação estabelecidos pela normativa internacional da ASTM D 7151.

De modo geral, em ensaios de determinação de elementos em nível traço, busca-se aumentar a sensibilidade, seletividade, precisão e exatidão do método, além de evitar interferências e o uso de solventes tóxicos, para reduzir ou eliminar os impactos negativos causados ao meio ambiente por análises químicas, de acordo com os princípios da Química Analítica Verde. Com esse intuito, diversos métodos de preparo de amostras vêm sendo desenvolvidos para o preparo de amostras oleosas e posterior determinação de contaminantes inorgânicos. Dentre eles os mais comumente empregados para o preparo de amostras são: a digestão assistida por micro-ondas (MAWD, do inglês *Microwave-Assisted Wet Digestion*) (BARELA *et al.*, 2017; DE CARLO *et al.*, 2013), extração induzida por quebra de emulsão (CASSELLA *et al.*, 2018; CALDAS *et al.*, 2014), e microextrações (KALSCHNE *et al.*, 2020; LOURENÇO *et al.*, 2019).

Estes métodos estão sendo inovados constantemente, e com isso superando desvantagens e oferecendo novas vantagens, como preparo de amostras em acordo com princípios da Química Analítica Verde, mais rápidos, mais baratos, mais simples, com redução do consumo de reagentes e solventes (SHISHOV *et al.*, 2019). Sendo assim, neste trabalho é proposto a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva em Fase Reversa para o preparo de amostras de forma simples, rápida e verde visando a determinação de Cu e Fe em óleo mineral isolante de base parafínica por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEO MINERAL ISOLANTE

O óleo isolante é o principal componente do sistema de isolamento em transformadores de potência (WANG *et al.*, 2019), podendo ser mineral quando extraído do petróleo bruto (KAANAGBARA *et al.*, 2010), vegetal quando extraído de sementes (AZLI *et al.*, 2019) ou ainda a mistura do óleo vegetal com o mineral com o intuito de reduzir a viscosidade e melhorar as suas propriedades dielétricas (RAOF *et al.*, 2019). Dentre estes, o óleo mineral é o mais utilizado, por apresentar alta rigidez dielétrica, baixa viscosidade, boa estabilidade de envelhecimento, ampla disponibilidade e custo mais acessível (TASLAK *et al.*, 2018).

O óleo mineral quimicamente estável para uso em transformador foi patenteado em 1892 por Thompson e uma década depois foi aplicado pela primeira vez em um transformador, pela *General Electrical* (KULKARNI *et al.*, 2013). Mesmo após centenas de anos de desenvolvimento, os transformadores continuam operando essencialmente com o mesmo material, porém ao longo dos anos houve mudanças nos tipos de petróleo bruto (parafínico e naftênico) e nos processos de fabricação dos óleos minerais. Atualmente a produção de óleos minerais é feita pelo método de refilação que incluem severos processos de craqueamento hidráulico e tecnologia de gás para líquido. Além disso, foram desenvolvidos vários tipos de aditivos que melhoram o desempenho do óleo isolante (MEHTA *et al.*, 2016)

O óleo isolante atua como um líquido refrigerante para regular a temperatura do transformador e evitar o superaquecimento durante a operação, auxilia no isolamento elétrico entre as partes ativas internas, auxilia na redução do ruído causado pela vibração do transformador e fornece suporte de diagnóstico para avaliar a saúde do equipamento por meio do seu monitoramento regular, uma vez que as partes ativas do transformador são imersas no óleo isolante, logo o líquido contém informações sobre as condições físicas e químicas do transformador (LEONG *et al.*, 2018; MEHTA *et al.*, 2016; ZUBIATE *et al.*, 2016).

Existem vários parâmetros do óleo isolante para ser examinado que indicam a condição de um transformador. Estes incluem a cor, a presença de gases inflamáveis, a quantidade de calor que o óleo é capaz de transferir, a capacidade de dissolução de materiais e a tensão de ruptura.

A deterioração do óleo isolante pode ser constatada pela sua cor, que é amarelo-pálida e transparente no óleo novo e à medida que vai se deteriorando a cor muda e escurece. A presença de gases inflamáveis pode ser identificada mediante o monitoramento do ponto de fulgor, sendo possível identificar a formação de um lampejo quando na presença de uma chama. A quantidade de calor que o óleo isolante é capaz de transferir do transformador para o meio ambiente depende de sua viscosidade. Já a capacidade de dissolver outros materiais esta, de certa forma, relacionado com o ponto de anilina, que é a temperatura em que ocorre a separação da anilina de uma mistura desta com óleo. A tensão de ruptura, também conhecida como rigidez dielétrica, é um dos parâmetros mais cruciais a serem monitorados, pois indica com bastante antecedência, se comparado com outros métodos, o início da deterioração do óleo (MILASCH, 2018).

A tensão de ruptura é o estresse máximo em termos de tensão que o óleo isolante pode suportar para manter seu desempenho sem falhar, ela pode ser afetada por vários fatores como a umidade, pressão, acidez e a presença de partículas metálicas. Estas últimas, são as que mais ameaçam o sistema de isolamento do transformador, se comparada com os demais fatores (CARRAZ *et al.*, 1995).

Mesmo em condições normais de trabalho, o óleo isolante mineral, pode sofrer danos relacionados à corrosão e a reações químicas que podem ocorrer entre o óleo, os condutores de cobre e o papel, resultando em falhas do sistema isolante devido ao acúmulo de subprodutos de corrosão (BRUZZONITI *et al.*, 2012), favorecendo o envelhecimento precoce e possíveis impactos sociais, econômicos e ambientais. Por este motivo a determinação de elementos metálicos nos óleos minerais deve ser realizada regularmente, a fim de acompanhar possíveis deteriorações das partes metálicas dos transformadores e avaliar a presença de agentes catalisadores de sua degradação (CALDAS *et al.*, 2014).

Os danos ambientais, resultantes da falta de monitoramento, estão relacionados, principalmente, com o derramamento do óleo, explosões, incêndios e descarte incorreto. As explosões e consequentes incêndios, são provenientes da deterioração do óleo mineral, podem acarretar em danos colaterais e são de grande preocupação de segurança (MEHTA *et al.*, 2016). O derramamento de óleo mineral no meio ambiente é uma grande preocupação ambiental, pois pode gerar efeitos tóxicos (ASANO *et al.*, 2014), pois este é um óleo pouco biodegradável e pode contaminar os recursos hídricos e o solo, por isto agentes reguladores do governo estão impondo penalidades severas para o derramamento de óleo (MEHTA *et al.*, 2016).

O descarte indevido de óleo mineral isolante, assim como o derramamento, causa grandes impactos ambientais devido a toxicidade deste resíduo, por isso a ABNT, por meio da NBR 10004/2004, o classifica como um resíduo perigoso e tóxico. Enquanto que o Conselho Nacional de Meio Ambiente (por meio da Resolução CONAMA 362/2005) determina que a destinação final de óleo mineral isolante usado deve ser o rerrefino ou outro processo tecnológico que resulte na regeneração do óleo, com eficácia comprovada equivalente ou superior e aprovado pelo órgão ambiental competente.

2.1.1 Processo de produção de óleo mineral isolante

Os óleos minerais são constituídos por uma mistura de hidrocarbonetos naftênicos (cicloalcanos), parafínicos (alcanos) e outros compostos orgânicos que possui heteroátomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre a depender da composição do petróleo do qual foi extraído e do processo usado para a sua produção (YANG & HU, 2013; JALBERT *et al.*, 2012; BRUZZONITI *et al.*, 2012).

O óleo mineral é obtido pelo refino de uma fração dos hidrocarbonetos coletados durante a destilação do estoque bruto de petróleo. O ponto de ebulição da fração coletada, o grau e tipo de processo de refino são determinados de forma que o óleo resultante atinja os requisitos específicos para ser usado em transformadores, com base parafínica ou naftênica (ROUSE, 1998).

Um óleo mineral isolante é chamado de parafínico quando sua composição é majoritariamente de parafinas. A fórmula geral dos

hidrocarbonetos parafínicos do óleo isolante é $H_3C-(CH_2)_N-CH^3$ (n varia de 2 a 27). Já o óleo mineral é naftênico quando provém de petróleo naftênico, com moléculas que possuem cinco ou seis anéis naftênicos e cadeias laterais alifáticas e parafínicas (MILASCH, 2018), tendo relação entre carbonos naftênicos e parafínicos próxima de 1 (ANP, 2016).

A identificação do tipo de óleo isolante (parafínico ou naftênico) é difícil de ser realizada em uma simples análise, para isso admitem-se as relações de composição demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição admitida para definir o tipo de óleo isolante parafínico.

Tipo de óleo isolante	Compostos aromáticos (%)	Compostos parafínicos (%)	Compostos naftênicos (%)
Parafínico	8	63	29
Naftênico	11	42	42

Fonte: Adaptado de Cobei (1982)

O óleo naftênico tem como vantagem a presença de mais compostos aromáticos em sua composição, que mantém a fluidez do óleo em baixas temperaturas e, apesar de ser facilmente oxidado, se comparado ao parafínico, seus subprodutos da oxidação são mais solúveis no óleo, o que reduz a gravidade do problema (MEHTA *et al.*, 2016). Enquanto que o óleo isolante parafínico possui alto ponto de fluidez e alta viscosidade, que em temperaturas muito baixas resulta em superaquecimento, capacidade reduzida de transferência de calor e de vida útil (MEHTA *et al.*, 2016). No Quadro 1 pode ser observada a comparação entre as principais características dos óleos naftênicos e parafínicos.

Quadro 1. Comparação entre as características de óleos naftênicos e parafínicos.

Propriedades	Parafínicos	Naftênicos
Índice de Viscosidade (IV)	Alto	Baixo
Ponto de Fluidez	Alto	Baixo
Volatilidade	Baixa	Alta
Resistência à oxidação	Boa	Média
Carbono naftênico, % típico	20	40

Fonte: ANP (2016)

Até o ano de 1920 o óleo parafínico tinha amplo uso, mas seu ponto de fluidez não era baixo o suficiente para ser utilizado em aparelhos elétricos instalados no tempo, em regiões de inverno rigoroso. Por este motivo o óleo parafínico foi substituído pelo naftênico, que contém compostos aromáticos que permanecem fluidos em baixas temperaturas (-40 °C), o que permite sua utilização em aparelhos submetidos a temperaturas muito baixas (MEHTA *et al.*, 2016; MILASCH, 2018). Porém apenas 3% do petróleo disponível é de base naftênica e suas fontes estão se tornando cada vez mais escassas, por isso o uso do óleo parafínico tem se tornado cada vez maior, e isso tem levado ao desenvolvimento de estudos para se produzir óleo parafínico com características adequadas para o uso em aparelhos elétricos (MILASCH, 2018). No Quadro 2 pode-se observar as diferenças entre os óleos de base parafínica e naftênica.

Quadro 2. Diferenças entre os óleos de base parafínica e de base naftênica.

	Parafínico	Naftênico
Precipitação de partículas de carvão	Precipitação lenta.	Precipitação rápida.
Comportamento em baixas temperaturas	Pode formar cera parafínica a 0 °C, a menos que seja bem decerado.	Comporta-se muito bem a -40 °C.
Formação de ácidos	Têm indícios de serem mais fortes.	Têm indícios de serem mais fracos.
Liberação de gases	Libera gás hidrogênio, que é indesejado.	Absorvem o gás hidrogênio.
Ponto de anilina e recuperação	Ponto de anilina mais elevado (de 79 °C a 84 °C).	Ponto de anilina mais baixo (de 59 °C a 82 °C).
Rompimentos e vacúolos	Pode haver a formação de vacúolos durante o resfriamento ou rompimento da corrente de fluxo do óleo devido a sua contração. Devido a isso a rigidez dielétrica de todo o sistema de isolamento fica reduzida, podendo ocorrer a formação de descargas parciais. O uso de um modificador de fluxo no óleo, sua decerção, mistura com outros tipos de óleo ou a combinação desses fatores podem reduzir essa inconveniência.	-
Viscosidade do óleo	A viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura. O uso de um modificador de fluxo melhora o seu escoamento.	-
Deterioração da isolamento sólida	O envelhecimento do óleo parafínico tende a produzir mais dióxido de carbono no papel isolante, contribuindo assim para deteriorar o papel isolante mais rápido.	O envelhecimento do óleo naftênico tende a produzir menos dióxido de carbono no papel isolante.

Fonte: Adaptado de Myers *et al.* (1981)

2.1.2 Principais contaminantes de óleo mineral isolante

Os principais agentes de degradação do óleo mineral são o oxigênio, água e elementos metálicos, que atuam como catalisadores das reações de oxidação (CALDAS *et al.*, 2013; MALAQUIAS *et al.*, 2017). Assim como os fenômenos de corrosão envolvendo o óleo isolante e outros materiais presentes no transformador que vêm recebendo atenção especial devido ao crescente número de falhas inesperadas e o acúmulo de subprodutos de corrosão (KAWARAI *et al.*, 2009; BRUZZONITI *et al.*, 2012).

Segundo a ASTM (*American Society of Testing and Materials*) o processo de oxidação do óleo inicia quando o oxigênio entra em contato com os hidrocarbonetos instáveis, na presença de catalisadores existentes no transformador. Quando oxidados, os hidrocarbonetos saturados formam ácidos corrosivos e a oxidação passa a ser acelerada pelo calor, a vibração, a tensão elétrica, os surtos de tensão, os choques de carga e mecânicos, e pela presença de metais (MILASCH, 2018). As partículas metálicas apresentam um risco maior ao isolamento do equipamento se comparada ao demais agentes de oxidação do óleo isolante (TANG *et al.*, 2016; CARRAZ *et al.*, 1995), pois quando presente no óleo isolante, podem levar a distorção do campo elétrico local e induzir a descargas parciais, que diminuem o desempenho de isolamento e podem ainda causar falhas no transformador (PAN *et al.*, 2018; TANG *et al.*, 2016).

Dentre os metais presentes no óleo isolante o Cu e o Fe são importantes indicadores das condições de operação do óleo, pois eles estão em contato direto com o óleo, devido a imersão das bobinas de indução de cobre e rolamentos usados para transformar a tensão, no líquido isolante (CALDAS *et al.*, 2013). Estes metais, podem ser provenientes, no óleo isolante novo, dos processos de produção, transporte e montagem e, em equipamentos em operação o nível de contaminação pode ainda aumentar devido a problemas operacionais como descargas elétricas, bombas de circulação e desgaste mecânico do transformador (WANG *et al.*, 2018 *apud* CARRAZ *et al.*, 1995; ABNT NBR 10576, 2017), como o desgaste de enrolamentos e componentes de bronze, como buchas, rolamentos, pistões, bombas e arruelas devido à presença de substâncias ácidas presente no óleo oxidado (RODRIGUEZ *et al.*, 2006).

A presença do Cu no óleo mineral também aumenta o fator de dissipação dielétrica ($\tan \delta$) e diminui a tensão interfacial, com uma consequente mudança negativa nas características de isolamento do óleo (BRUZZONITI *et al.*, 2012).

Estudos comprovam que o aumento das perdas dielétricas ocorre, principalmente, pela fração solúvel de Cu presente no óleo. As partículas de Cu em suspensão não afetam as perdas dielétricas de forma significativa, pois ficam ligadas a partículas do lodo (CARLO *et al.*, 2014). Esses resultados são confirmados pelo princípio de que o fator de dissipação e a condutividade elétrica são determinados pelos elementos portadores de carga presente no óleo. Pois, a perda da condutividade em um meio viscoso é resultado do movimento de íons, desta forma a condutividade do óleo é diretamente proporcional ao número de elementos com carga iônica (BARTNIKAS, 1999).

Várias pesquisas foram realizadas, a fim de entender o efeito das partículas metálicas no desempenho do isolamento do óleo de transformador, para isso considerou-se que o óleo isolante permaneceu em estado estacionário. Estes estudos indicam que as características das descargas parciais e a decomposição do óleo isolante na presença de partículas metálicas dependem de seus movimentos, logo se a trajetória do movimento das partículas mudarem, essas características variam correspondentemente, uma vez que o óleo do transformador está sempre em estado de fluxo (Tobazéon, 1996; Li *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2017; Carraz *et al.*, 1995).

Quando o óleo sofre oxidação são gerados os hidroperóxidos instáveis e em seguida formam-se os aldeídos, álcoois, cetonas, água, ácidos e sabões metálicos, que são transformados de solúveis em insolúveis e passam a compor o sedimento depositado sobre a isolação sólida e paredes do tanque, impedindo a passagem do óleo. Como consequência do depósito de sedimentos a dissipação de calor é prejudicada, pois um sedimento de 3 a 6 mm de espessura sobre o isolante sólido resulta em um aumento de 10 a 15 °C na temperatura de operação do equipamento (MILASCH, 2018). Desta forma há a necessidade do monitoramento regular da presença de elementos metálicos nos óleos minerais para acompanhar sua possível degradação, por corrosão das partes metálicas dos equipamentos e para avaliar a qualidade do líquido isolante com relação à

presença de possíveis agentes catalisadores de sua oxidação, que pode levar a diminuição do seu tempo de vida útil (LEONG *et al.*, 2018; CALDAS *et al.*, 2013).

2.2 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA

A determinação de metais em amostras orgânicas apresenta algumas dificuldades, atribuídas principalmente a complexidade da matriz, ao alto teor de carbono e de viscosidade da amostra (KRUG *et al.*, 2019; 20VALASQUES *et al.*, 2020; BRUZZONITI *et al.*, 2012). Normalmente são utilizadas técnicas de espectrometria atômica para esse fim, mesmo com o alto número de interferências que podem ocorrer devido ao alto teor de carbono e das características físicas da amostra (KRUG *et al.*, 2019; CASSELLA *et al.*, 2018).

Para superar essa limitação duas estratégias podem ser usadas: (i) o uso ou desenvolvimento de técnicas que permitam a introdução direta das amostras nos GF AAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (VIEIRA *et al.*, 2009; REYES & CAMPOS, 2005) ou (ii) o uso ou desenvolvimento metodológico de processos de preparo de amostras que permitam a eliminação da matriz ou a transferência dos analitos para uma fase mais simples (CASSELLA *et al.*, 2018; RODRIGUEZ *et al.*, 2006). Porém, o preparo de amostras normalmente é a etapa mais crítica de um processo analítico, principalmente quando se trata de determinação de uma espécie em nível traço, pois normalmente este processo envolve uma grande manipulação das amostras, sujeitando-as a erros devido a perdas e/ou contaminação dos analitos (OLIVEIRA, 2003 apud CALDAS *et al.*, 2013).

O método oficial para a determinação de metais em óleo mineral é o proposto pela ASTM D7151, onde as amostras são previamente homogeneizadas e diluídas com querosene para depois serem analisadas por ICP-OES. Este método apresenta como principais desvantagens a dificuldade de obter a viscosidade adequada, pois a presença de querosene, que causa nebulização instável acarretando no desligamento da tocha de plasma (BRUZZONITI *et al.*, 2012), a presença de teor elevado de carbono que causa interferências (espectrais e não espectrais), decorrentes principalmente pelo

deposito deste composto na interface e pelas mudanças que ele ocasiona nas propriedades físico-químicas da solução (viscosidade, densidade, tensão superficial), podendo ainda sobrepor as linhas de emissão de espécies moleculares ou atômicas, alterar a linha de base e formar íons poliatômicos, de carga dupla, interferências isobáricas e hidróxidos (BARIN *et al.*, 2016). Além disso, esse reagente pode ser tóxico para o operador e para o meio ambiente. Com o intuito de superar essas desvantagens vários procedimentos vêm sendo desenvolvidos para o preparo de amostras de óleos que priorizem a miniaturização e atenda os doze princípios da química analítica verde. Dentre os métodos usualmente mais utilizados, destaca-se a extração induzida por quebra de emulsão (RODRIGUEZ *et al.*, 2006; CALDAS *et al.*, 2014; CASSELLA *et al.*, 2018), a digestão assistida por micro-ondas (BRUZZONITI *et al.*, 2012; DE CARLO *et al.*, 2013) e a microextração (LOURENÇO *et al.*, 2019; KALSCHNE *et al.*, 2020).

2.2.1 Digestão assistida por radiação micro-ondas (MAWD)

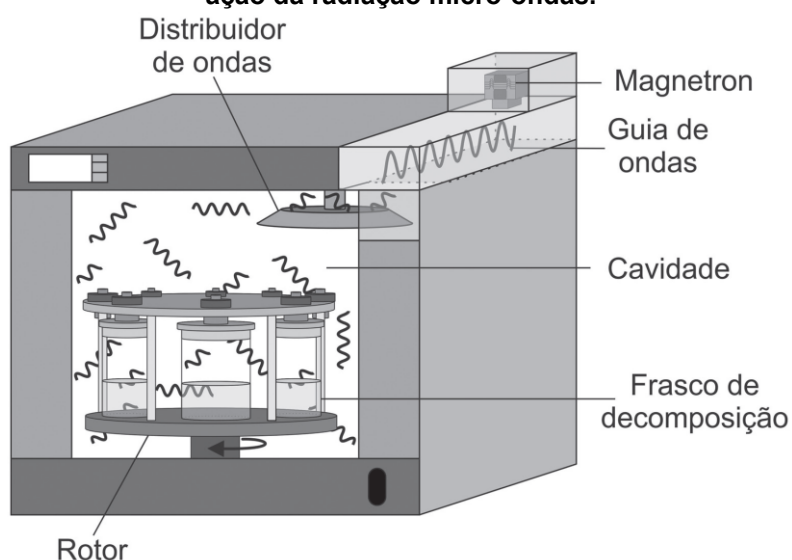
O primeiro uso de radiação micro-ondas no preparo de amostra referenciado ocorreu em 1975, quando um forno micro-ondas doméstico foi utilizado para decompor material biológico por aquecimento, com uma mistura ácida em sistema aberto. Mas, apenas após o desenvolvimento de equipamentos específicos para laboratório, a partir dos anos 80, o uso da MAWD se tornou mais evidente (KRUG, 2019).

O processo de digestão é realizado com a adição da amostra de massa conhecida e um ácido em frascos abertos ou fechados, normalmente é utiliza-se vasos fechados para evitar possíveis contaminações e perda de elementos alvo, que são voláteis, e ainda potencializar o processo de digestão, permitindo altas temperaturas e pressões (PEREIRA *et al.*, 2010). Quando os frascos são inseridos no micro-ondas e selecionado o programa adequado de digestão, as amostras são aquecidas a uma determinada pressão por um determinado tempo (DOS ANJOS *et al.*, 2018), mantendo a mistura de amostra e reagentes de reação abaixo do seu ponto de ebulição com o aumento da pressão, usando

aquecimento por energia de radiação micro-ondas (YANG *et al.*, 2017). Cada programa de digestão possui etapas de aquecimento e pressão de acordo com a necessidade da amostra a ser digerida.

O processo de aquecimento é resultante da movimentação de íons e da orientação de dipolos de acordo com o campo elétrico aplicado. A frequência da radiação micro-ondas, com oscilação do campo elétrico, induz a um novo alinhamento das moléculas dipolares e alterações da trajetória dos íons na solução, com isso a energia micro-ondas é dissipada, na forma de calor e a solução é aquecida, resultando na decomposição da amostra (KRUG, 2019). Na Figura 1 é possível observar um sistema de MAWD.

Figura 1. Sistema de decomposição por radiação micro-ondas com frascos em rotor, sob ação da radiação micro-ondas.



Fonte: Adaptado de Krug (2019)

De forma geral, este método proporciona alta eficiência de digestão, evita a perda de elementos voláteis, reduz o risco de contaminação da amostra e possibilita o uso de uma solução aquosa durante a etapa de determinação (KRUG, 2019). Porém apresenta algumas desvantagens como a necessidade de um equipamento específico, o uso de pequenas quantidades de amostra (abaixo de 0,5 g), alguns métodos utilizam ácidos inorgânicos concentrados e em grandes quantidades, eventual ineficiência de digestão e a produção de resíduos perigosos (LOURENÇO *et al.*, 2019; BARELA *et al.*, 2017). Além disso, é sabido que o uso de ácidos concentrados pode aumentar os valores do branco

e, às vezes, não pode ser suportado por algumas técnicas analíticas, como o ICP-OES e ICP-MS, desta forma pode ser necessário realizar a diluição da amostra para reduzir a acidez excessiva (STEWART & OLESIK, 1998), como consequência da diluição, provavelmente, serão obtidos altos limites de detecção, dificultando a determinação de alguns elementos em baixas concentrações (BARELA *et al.*, 2017).

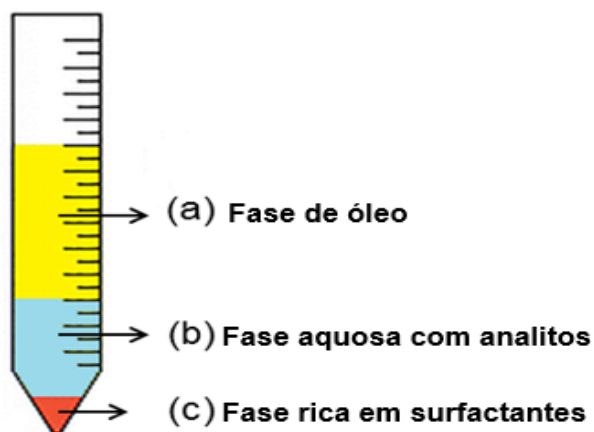
2.2.2 Extração induzida por quebra de emulsão

O preparo de amostras por extração induzida por quebra de emulsão foi desenvolvido em 2010 para a determinação de metais em amostras de óleo. Este método consiste na formação e quebra de emulsões de água em óleo, para isso a amostra de óleo com volume conhecido é transferida para um tubo de vidro de fundo cônico e então adiciona-se o ácido e o surfactante (usado para reduzir a tensão superficial do meio e/ou a tensão interfacial). A mistura é agitada vigorosamente para formar a emulsão, e em seguida é submetida a aquecimento ou centrifugação para promover a quebra da emulsão e a separação de três fases. A fase superior é composta pela fração orgânica, contendo apenas o óleo, abaixo desta forma-se uma fase aquosa ácida, que contém os metais extraídos e a fase inferior é rica em surfactantes (Figura 2). A fase aquosa é coletada, transferida para um recipiente e levada para o equipamento de determinação (VALASQUES *et al.*, 2020; CASSELLA *et al.*, 2010).

As vantagens apresentadas por este método são: simplicidade, rapidez, seletividade, sensibilidade e possibilidade de pré-concentração dos analitos, que resulta em melhores limites de detecção e a possibilidade de calibração com padrões aquosos (CASSELLA *et al.*, 2010). Em contrapartida, a estabilidade das emulsões deve ser levada em consideração, isso por quê vários fatores podem influenciar na estabilidade da emulsão, como o tipo de solvente e surfactante, a concentração dos reagentes, a técnica utilizada para agitação e homogeneização e o fator de diluição das amostras, logo este método de preparo possui grande capacidade de degradação, com a oxidação como um dos

principais fatores que ocasiona a sua instabilidade, além de apresentar rápida cremação, coalescência e inversão de fases. (SANTOS, 2011; LORD, 1991).

Figura 2. Resultado da separação de fases após preparo de amostra por extração induzida por quebra de emulsão.



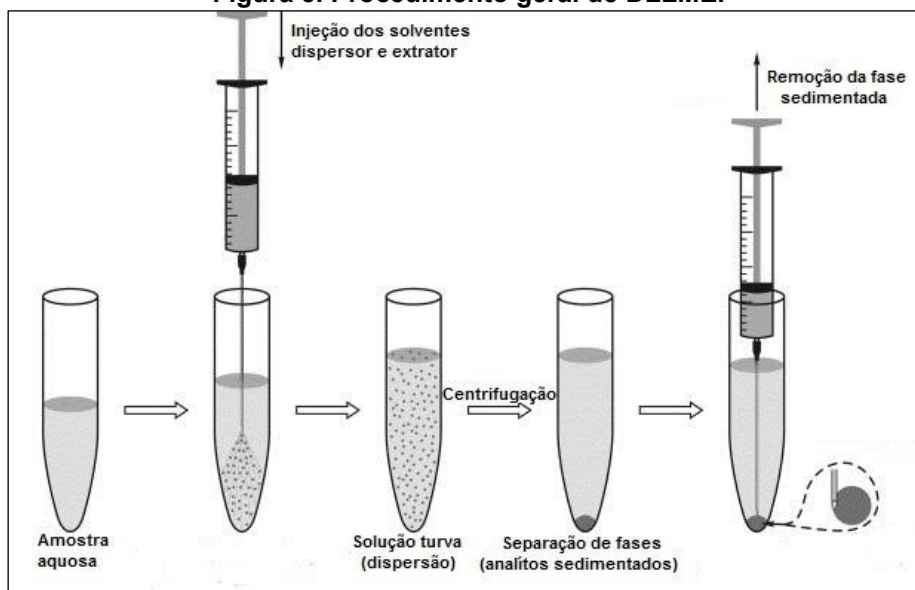
Fonte: Adaptado de CASSELLA *et al.* (2010)

2.2.3 Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)

Este método foi introduzido em 2006 por Rezaee *et al.*, com a finalidade de pré-concentrar analitos orgânicos a partir de matrizes aquosas. O método foi amplamente utilizado, em várias áreas do saber, devido sua fácil operação, baixo custo, rapidez, baixo consumo de solvente orgânico, alta eficiência e sensibilidade (REZAEI *et al.*, 2006; CAMPILLO *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2020). Este método tem como princípio a extração por meio da transferência do analito de uma amostra aquosa para uma fase orgânica imiscível em água (SILVA *et al.*, 2018).

O procedimento é feito em um tubo de ensaio com volumes conhecidos de água ultrapura, solvente dispersor, solvente extrator e a amostra. Esta mistura é suavemente agitada, formando uma solução turva, em seguida a solução é submetida à centrifugação para a separação das fases. A fase sedimentada contendo os analitos é removida com uma micro-seringa/micropipeta e pode ser submetida à determinação (REZAEI *et al.*, 2006). O preparo de amostras por DLLME pode ser observado na Figura 3.

Figura 3. Procedimento geral de DLLME.



Fonte: Adaptado de ZGOLA-GRZESKOWIAK e GRZESKOWIAK (2011)

Os parâmetros mais importantes deste método são a seleção das condições de extração e dos solventes dispersor e extrator. O solvente dispersor deve ser miscível com as fases de extração para gerar uma solução turva que aumenta a interação entre as fases, aumentando assim a eficiência da extração (HERRERA-HERRERA *et al.*, 2010). O solvente extrator deve ser um líquido em condições padrão, ter baixa pressão de vapor, alta polaridade, miscibilidade insignificante com a água e estrutura química, para assim proporcionar um alto coeficiente de partição do analito entre o extrator e a água (RYKOWSKA *et al.*, 2018).

A DLLME apresenta uma série de vantagens, porém possui desvantagens que levaram a várias tentativas de melhorar esse método de preparo. Os problemas frequentemente mais apontados são as restrições de aplicação na extração de analitos altamente polares ou hidrofílicos e o uso de solventes tóxicos e voláteis, o que não atende aos princípios da química analítica verde (XIE *et al.*, 2020). Além disso, geralmente ao se usar solvente dispersor orgânico há uma redução da partição dos analitos no solvente de extração e, conseqüentemente, a redução da eficiência de extração (JAVADI *et al.*, 2020). Geralmente, 80 a 90% do volume da solução de extração orgânica utilizada é o solvente dispersor, o que resulta na diminuição dos coeficientes de partição dos

analitos entre as fases aquosa e orgânica, reduzindo a recuperação por extração (SERESHTI *et al.*, 2019).

Com o intuito de superar essas desvantagens, ao longo dos anos, o DLLME evoluiu do seu formato básico para várias outras configurações. Houve avanços em relação a projeto de dispositivos de extração, aplicação de solventes de extração com densidade menor que a da água, dispersão da solução dispersora e extratora por agitação mecânica, combinação com outros métodos de extração, combinação com a derivatização e extensão do procedimento para uso em matrizes mais complexas (biológicas e alimentares) e sólidas (RUTKOWSKA *et al.*, 2019).

2.2.4 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME)

Desenvolvida por Hashemi *et al.* (2010), a RP-DLLME é uma modificação do método original DLLME. A RP-DLLME é realizada de forma reversa a DLLME e abrange um campo de aplicação maior, por permitir o uso de um pequeno volume de fase aquosa para a extração de um volume relativamente alto de fase orgânica na presença de um álcool de cadeia curta para formar a dispersão (KALSCHNE *et al.*, 2020; LOURENÇO *et al.*, 2019). Em geral, o método de preparo por DLLME consiste na extração dos analito de uma fase aquosa para uma fase orgânica (solvente), enquanto que a RP-DLLME ocorre de forma reversa, ou seja, consiste na extração dos analitos de uma fase orgânica para uma fase aquosa (solvente). Com isso o preparo de amostras por RP-DLLME proporciona a injeção de amostras aquosas no equipamento de determinação.

No preparo com RP-DLLME os analitos são arrastados da fase orgânica para a fase aquosa pela ação dos solventes dispersores e extratores, e sedimentam na fase aquosa, após a etapa de centrifugação. Posteriormente essa fase sedimentada é recolhida e pode ser levada para o equipamento de determinação dos analitos (LÓPEZ-GARCIA *et al.* 2015).

A aplicação da RP-DLLME método proporciona ao método um alto teor de enriquecimento do analitos, além de ser um método de simples preparo, rápido, que garante segurança ao operador e tem capacidade de transferir os

analitos da matriz orgânica para uma fase aquosa com uso de baixo volume de solvente extrator (LOURENÇO *et al.*, 2019). Este método também é compatível com extratores aquosos e possibilita o uso de pequenas quantidades de reagentes, com menor toxicidade se comparado à digestão por micro-ondas (KALSCHNE *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2020). Essas vantagens tornam este método mais esverdeado de acordo com os princípios da química analítica verde.

A RP-DLLME já foi aplicada na separação e enriquecimento de analitos-traço em várias matrizes para determinar diferentes analitos, como pode ser observado na Tabela 2. Apesar desses avanços em diferentes matrizes, a análise de metais em derivados de petróleo, como o óleo mineral isolante de transformador, empregando RP-DLLME, ainda é insipiente.

Tabela 2. Utilização de RP-DLLME para o preparo de diferentes matrizes.

Matriz	Analito	Recuperação (%)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Determinação	Referência
Água	fenóis	90	0,1 - 0,9	0,4 - 2,0	2,6 - 10	GC-MS	(1)
Azeite de oliva	fenóis hidrofílicos	83 - 108	22	75	-	SPCEs	(2)
Produtos cosméticos	formaldeído livre	91 - 113	0,7	2,3	<9,0	LC-UV-VIS	(3)
Águas residuais	oleuropein	102,5	0,002 - 0,2	-	4,5	HPLC	(4)
Capsulas de óleo de peixe	Cd e Zn	90 - 104	0,12 - 0,18	0,3 - 0,5	<5,0	F AAS	(5)
Peixe e azeite	Cd e Zn	95,6 - 105,7	30	100,3	-	F AAS	(6)
Óleo Diesel	Ni, Mn e Pb	87 - 112	7,0 - 14,0	-	2,1 - 6,4	EDXRF	(7)
Biodiesel	Na, K, Ca e Mg	93,9 - 108,1	0,08 - 0,08	0,04 - 0,16	<3	F AAS	(8)

(1) JAVADI *et al.* (2020); (2) FERNÁNDEZ & VIDAL (2018); (3) MIRALLES *et al.* (2018); (4) HASHEMI *et al.* (2010); (5) SOROURADDIN *et al.* (2020); (6) OZZEYBEK *et al.* (2020); (7) FERREIRA *et al.* (2021); (8) LOURENÇO *et al.* (2019).

Fonte: Autoria própria (2021)

2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu E Fe EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

A determinação de cobre dissolvido em óleo mineral isolante elétrico é recomendada pela ASTM D7151-15 que especifica a determinação de Cu e Fe e outros elementos metálicos (Quadro 3) em óleo isolante por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Este método se aplica a determinação de metais solúveis em óleo e não propõe a determinação qualitativa de partículas insolúveis, mas apresenta uma opção para analistas que desejam determinar metais dissolvidos, metais particulados (filtrando do óleo) e conseqüentemente metais totais.

Quadro 3. Elementos metálicos determinados e comprimentos de ondas sugeridos.

Metal	Comprimento de onda (nm)
Alumínio	308,22; 396,15; 309,27
Cádmio	226,50; 214,44
Cobalto	228,62; 231,16
Cobre	324,75
Chumbo	220,35
Escândio	361,38
Estanho	189,99; 242,95
Ferro	259,94; 238,20
Ítrio	371,03
Níquel	231,60; 227,02; 221,65
Prata	328,07
Silício	288,16; 251,61
Sódio	589,59
Tungstênio	239,71
Zinco	206,20; 202,55; 213,96; 334,58; 481,05

Fonte: Adaptado de ASTM D7151 (2015)

O preparo de amostra recomendado pela norma é realizado em um frasco de 30 mL, com a adição de uma massa conhecida de amostra bem homogeneizada, solução padrão interna e querosene de grau reagente, como solvente de diluição. Outros solventes podem ser utilizados, como o tolueno ou xileno, se estiver isento dos analitos de interesse e se dissolver todos os padrões

e amostras. Caso a solução resulte numa concentração acima da faixa linear o indicado é a realização de uma diluição de 10 vezes.

A determinação dos metais por ICP-OES é feita após a calibração externa com branco e soluções de referência preparados a partir de padrões organometálicos que são diluídos em solventes orgânicos. Este procedimento deve ser realizado no início de cada lote de amostras ou pelo menos a cada quinze amostras. Após a calibração a leitura das amostras podem ser iniciadas, da mesma forma que os padrões de calibração, ou seja, com o mesmo tempo de integração, pontos de correção de segundo plano, condições do plasma, entre outros. Este método é o mais utilizado, porém sua principal desvantagem é a dificuldade de obter a viscosidade adequada, pois a diluição em querosene causa uma nebulização instável e desliga a tocha de plasma (BRUZZONITI *et al.*, 2012), além disso, a solução apresenta um alto teor de carbono que causa interferências espectrais e não espectrais na determinação, como o observado em um estudo realizado por Muller *et al.* (2015), que verificaram um aumento na intensidade relativa do sinal de 25% para As ao utilizar soluções de carbono superiores a 500 mg L⁻¹ e um aumento de 17% para o sinal de Ni com soluções superiores a 1000 mg L⁻¹ de carbono.

Atualmente há vários métodos alternativos para a determinação de metais em amostras de óleo mineral isolante, como o ICP-OES, utilizado por Bruzzoniti *et al.* (2012), na análise direta de Cu em óleo mineral isolante, utilizando apenas um solvente para diminuir a viscosidade da amostra, melhorar as condições de nebulização constante e a estabilidade plasmática antes de sua injeção no equipamento de determinação. Porém, foi constatado um impasse no uso de solvente para diminuir a viscosidade da amostra, apesar de amostras menos diluídas apresentar maior viscosidade, com conseqüente risco de nebulização instável e a formação de grandes gotas no aerossol que pode diminuir a eficiência da transferência de analitos, maiores diluições aumenta os limites de detecção do método.

A determinação de metais também pode ser realizada por GF AAS, como o proposto por Cassella *et al.* (2018) para determinar metais em óleo mineral isolante, porém, neste estudo, antes da determinação as amostras foram submetidas ao preparo por extração induzida por quebra de emulsão. Para isso

foi utilizado como agente emulsificante o Triton X-100 ou o Triton X-114 (ambos apresentaram resultados eficientes de extração) na presença de HNO_3 concentrado, com recuperações de 91 a 104%. Já Rodríguez *et al.* (2006), realizou a determinação de Cu e Fe em óleo de transformador por ensaios espectrofotométricos utilizando a regressão de mínimos quadrados parciais. Para isso as amostras foram diluídas em n-propanol e os metais extraídos com HCl, em seguida foi adicionado uma mistura de hidróxido de sódio e hidroxilamina para a formação seletiva de complexos de Cu e Fe. As amostras foram submetidas ainda a injeção de clorofórmio e metanol para melhorar a separação das fases, seguida da centrifugação e determinação.

Neste estudo foi proposto a determinação de Cu e Fe por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), uma técnica simples, rápida, de ampla aplicação e de baixo custo.

2.3.3 Espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)

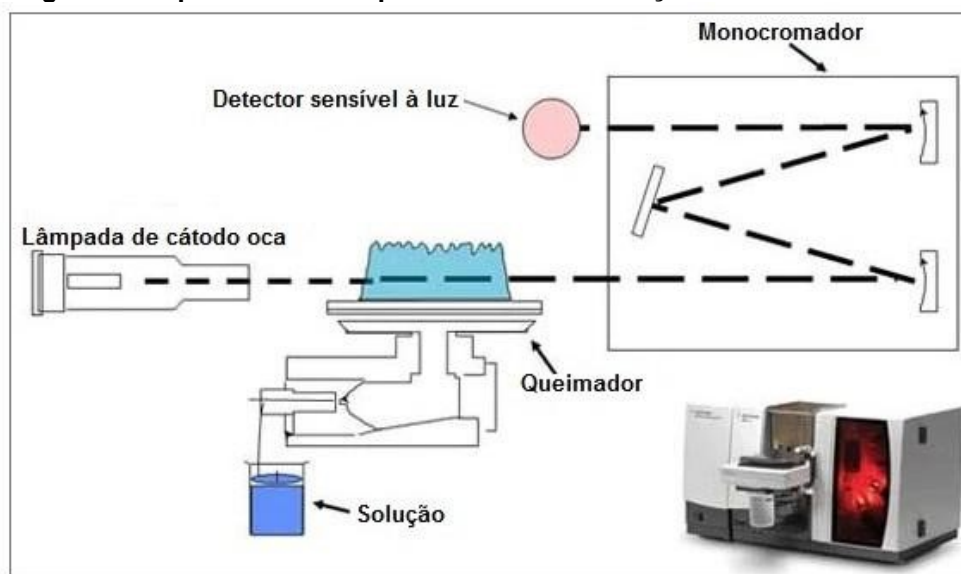
A F AAS é uma técnica de detecção amplamente utilizada devido a sua simplicidade, velocidade, baixo custo e ampla aplicação (ALTUNAY *et al.*, 2019). Esta técnica foi desenvolvida por Walsh na década de 1950 e consiste em determinações quantitativas de elementos químicos com base na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso (SKOOG *et al.*, 2009). A Figura 4 demonstra o esquema geral de um equipamento usado em F AAS.

A detecção e/ou quantificação é realizada com a introdução da amostra, usualmente na forma de solução, no equipamento de F AAS, então a solução é aspirada, empregando um sistema de nebulização, para uma chama de N_2O /acetileno ou ar/acetileno a temperatura de 2000 a 3000 °C. Na chama, a amostra passa por várias etapas (processos) como nebulização, dessolvatação, volatilização, dissociação, eventos de excitação de átomos ou mesmo da produção de íons também ocorrem. Como resultado, a população de átomos gasosos livres produzidos, podem ser detectados pelo princípio da absorção de radiação (para a maioria dos metais) e/ou pela emissão de radiação, para as espécies como Na, K e Li que em chama atingem majoritariamente o estado

eletronicamente excitado e, assim podem ser detectados pelo conceito da espectrometria de emissão atômica em chama.

Otimizadas as condições operacionais de análise, é possível a determinação de metais na ordem de partes por milhão. Assim, quando se necessita determinar concentrações abaixo desta ordem de grandeza, estratégias de pré-concentração, na etapa do preparo de amostra, têm sido utilizadas. (GURKAN *et al.*; 2016; ELIK *et al.*, 2017; ALTUNAY & KATIN, 2020).

Figura 4. Esquema de um espectrômetro de absorção atômica com chama.



Fonte: Adaptado de Hind (2011)

2.4 Química Analítica Verde

Uma das áreas mais ativas de Pesquisa e Desenvolvimento em Química Verde é o desenvolvimento de metodologias analíticas. Novos métodos e técnicas capazes de reduzir e eliminar o uso e geração de substâncias perigosas nas etapas de análises química são os principais alvos da chamada *Green Analytical Chemistry* (ANASTAS, 1999; SANSEVERINO, 2000; NOLASCO *et al.*, 2006; GUARDIA E ARMENTA, 2012).

A Química analítica verde (GAC) busca qualidade nas análises químicas em conjunto com a redução dos impactos negativos dessas análises ao meio ambiente, bem como a implementação de princípios sustentáveis aos laboratórios analíticos. Neste cenário, em 2013, Galuszka, Migaszewski e

Namienski, adaptaram os 12 princípios da Química Verde, para melhor se adequar à Química Analítica Verde (GALUSZKA *et al.*, 2013). Assim, os 12 princípios da Química Analítica Verde são descritos na Tabela 3. **Os 12 princípios da química analítica verde proposto por Galuszka, Migaszewski e Namiénski (2013).**

Tabela 3. Os 12 princípios da química analítica verde proposto por Galuszka, Migaszewski e Namiénski (2013).

Número	Princípio e descrição
1	Técnicas analíticas diretas devem ser aplicadas para evitar a etapa de tratamento da amostra.
2	O tamanho e quantidade das amostras devem ser os menores possíveis.
3	As análises <i>in situ</i> devem ser realizadas.
4	A integração de processos analíticos e operações devem ser realizados, pois promove economia de energia e reduz o uso de reagentes.
5	Métodos automatizados e miniaturizados devem ser selecionados.
6	Derivatizações devem ser evitadas, pois requerem o uso de reagentes adicionais e, portanto, geram resíduos.
7	A geração de grandes volumes de resíduos analíticos deve ser evitada e o correto manuseio desses resíduos deve ser providenciado.
8	Métodos multi-analitos devem ser preferidos aos métodos que analisam um analito de cada vez.
9	O uso de energia elétrica deve ser minimizado.
10	Reagentes obtidos de fontes renováveis devem ser preferidos.
11	Reagentes perigosos devem ser descartados.
12	A segurança dos operadores deve ser aumentada.

Fonte: Galuszka, Migaszewski e Namiénski (2013).

Os princípios sugeridos por Galuszka, Migaszewski e Namiénski (2013) se baseiam principalmente na eliminação ou minimização do uso de substâncias químicas, no manejo correto dos resíduos analíticos gerados, na maior segurança dos operadores e na minimização do consumo de eletricidade (GALUSZKA *et al.*, 2013).

Os Doze Princípios da Química Analítica Verde não foram desenvolvidos para serem independentes, sua aplicação deve ser integrada com design coeso para alcançar um processo analítico sustentável para qualquer tipo de amostra, não apenas em estudos ambientais (ANASTAS & EGHBALI, 2009). Desde a definição da química analítica verde e seus princípios, muitas ferramentas foram criadas para avançar os métodos analíticos verdes, com o objetivo de minimizar o uso de reagentes, amostras e energia, substituir solventes poluentes e reagentes tóxicos, diminuir a emissão de gases e vapores e para evitar a geração de resíduos (GUARDIA, 2010).

Um processo analítico pode envolver várias etapas, dentre elas, a mais desafiadora com relação aos parâmetros verdes do método é o preparo de amostras, apresentando assim uma grande possibilidade para a aplicação dos princípios da GAC. O preparo de amostras pode incluir a homogeneização, filtração, limpeza, centrifugação, dissolução, extração e pré-concentração do analito. Nas etapas de dissolução da amostra, extração e pré-concentração dos analitos, geralmente, utiliza-se reagentes e energia, portanto a seleção do procedimento mais simples possível e dos reagentes menos perigosos é necessária para garantir um preparo mais verde (ARMENTA *et al.*, 2015). Vale ressaltar que não existe um método universal de preparo de amostras adequada para todos os tipos de amostras e que a escolha do método de preparo depende da matriz, natureza dos analitos e do método de determinação final. Além do mais, um método apropriado para um determinado analito pode não ser apropriado para uma análise abrangente de compostos (ARMENTA *et al.*, 2015).

A seleção do método mais verde que atenda às necessidades da matriz e do analista (precisa, limites de detecção e quantificação, entre outros) é muito importante para o GAC, por isso que cinco dos 12 Princípios da Química Analítica Verde se referem ao método. Teoricamente os métodos diretos, automatizados e miniaturizados são as opções mais verdes (segundo os princípios 1,3 e 5) (GALUSZKA *et al.*, 2013).

O preparo de amostras por RP-DLLME, método miniaturizado, tem se mostrado promissor na química analítica verde por possibilitar o uso de pequenas quantidades de amostras, pequeno volume de reagentes e em baixas concentrações, ser um método fácil, rápido, de baixo custo e que possibilita a

determinação de vários analitos. Porém ainda há poucos estudos na literatura que comprovem o quanto este método é verde. Como exemplo pode-se citar um estudo desenvolvido por Ozzeybek *et al* (2020), que utilizou a RP-DLLME com método de preparo para a determinação de traços de cádmio em amostras de peixe e azeite de oliva, e avaliou sua aplicação quanto a sua verduza pelo método Eco-Scale, que considera métodos com pontuação superior a 75 como ecologicamente correta, nesta aplicação a RP-DLLME obteve 95 pontos na escala Eco-Sale, sendo então considerado um método analítico verde.

A avaliação do “quão verde” o método empregado é também é uma característica importante da química analítica verde, e vários estudos científicos propuseram diferentes ferramentas para realizar essa avaliação. A primeira ferramenta foi proposta em 2002, baseada no critério do Índice Nacional de Métodos Ambientais (do inglês: *National Environmental Methods Index* - NEMI), que avaliou a natureza dos reagentes (tóxico, persistente, bioacumulativo), a natureza perigosa dos processos e produtos, o caráter corrosivo e os resíduos gerados (ARMENTA *et al.*, 2019). Desde então esta ferramenta vem sendo modificada e aprimorada para a avaliação de quanto o método pode ser considerado adequado conforme os princípios da química analítica verde. Dentre elas destaca-se a métrica Analytical GREENness (software AGREE), que permite a avaliação de métodos analíticos desde a coleta das amostras até a determinação dos analitos de interesse, incluindo a etapa de preparo de amostras e o descarte dos resíduos. Esta ferramenta se baseia nos Doze Princípios da Química Analítica Verde e cada dado é transformado em uma escala de 0 a 1 de acordo com a escala de cores que varia de vermelho, amarelo e verde. Os dados resultantes são apresentados em forma de gráfico circular com a pontuação específica de cada item informado e a pontuação geral do método (PENA-PEREIRA *et al.*, 2020)

3 OBJETIVOS

Desenvolver um método de preparo de amostra para extração e pré-concentração de Cu e Fe em óleo mineral isolante de base parafínica empregando o RP-DLLME para o preparo das amostras e posterior determinação dos analitos por F AAS.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Ajustes dos parâmetros de influência na extração por RP-DLLME para a determinação de Cu e Fe por F AAS;
- Estabelecimento das figuras de mérito analito do método proposto;
- Avaliação do enquadramento do método proposto de acordo com os princípios da química analítica verde; e
- Comparação dos resultados do método proposto com os métodos de decomposição assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e extração por quebra de emulsão.
- Aplicação do método proposto para a determinação de Cu e Fe em amostras reais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A pesagem das amostras foi realizada em uma balança de precisão (Marte, modelo AW 220, Brasil), com resolução de 0,0001 g e capacidade máxima de 220 g.

O aquecimento das amostras foi realizado em um banho-maria (Nova Instruments, modelo NI 1215), com capacidade de 3 L e ajuste de temperatura variável (7 a 100 °C). A separação de fases foi realizada em uma centrífuga (Cientec, CT-5000R, Brasil) com capacidade para 12 tubos de 15 mL e velocidade máxima de 5600 g.

A determinação de Cu e Fe foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian, modelo AA 240-FS, Austrália), pelo princípio da absorção de radiação e com taxa de aspiração contínua (0,5 mL min⁻¹). Utilizaram-se lâmpadas de cátodo oco com corrente, de acordo com a recomendação do fabricante.

4.2 REAGENTES, MATERIAIS E SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA

Para os procedimentos de preparo de soluções e lavagem de vidrarias foi utilizada água ultrapura (Gehaka, Brasil) com resistividade inferior a 18,2 Ω cm⁻¹, acoplado com um equipamento de sistema de osmose reversa (modelo OS 10 LX, Gehaka, Brasil). No procedimento de RP-DLLME e para o preparo das soluções foram utilizadas micropipetas automáticas (Brand, modelo Transferpette® S, Alemanha), com volumes variáveis entre 10-100 e 100-1000 μ L.

Nas etapas de preparo de amostra (pesagem da amostra, aquecimento em banho-maria, adição da solução de solventes e centrifugação), foram utilizados tubos tipo de polipropileno com fundo cônico e tampa rosqueável com capacidade de 15 mL (Sarstedt, Alemanha, ref. 62.554.205) para uso em centrífugas.

As curvas de calibração foram determinadas fazendo uso de solução padrão aquosa contendo 1000 mg L^{-1} de Cu (rastreado ao NIST, marca SpecSol®, Brasil, ref. AACU1000V) e solução padrão aquosa contendo 1000 mg L^{-1} de Fe (rastreado ao NIST, marca Specsol®, Brasil, ref. AAFE1000V). As soluções foram preparadas com sucessivas diluições para os diferentes pontos da curva de calibração, a partir de uma solução mista de 100 mg L^{-1} preparada com as soluções originais.

Todos os materiais utilizados foram devidamente lavados e descontaminados com solução de HNO_3 a 10% (v/v) preparado a partir de Ácido Nítrico P.A./ACS (65%, Neon, Brasil, ref. 00286), e em seguida foram secos em temperatura ambiente. Para o método de RP-DLLME, como solvente extrator foi usado Ácido Nítrico P.A. (65,0 – 67,0%, $d = 1,37 - 1,41 \text{ g mL}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Estados Unidos, ref. 84378), bidestilado em um sistema de sub-ebulição (modelo duoPUR®, Milestone, Itália) e o Ácido Clorídrico P.A./ACS (37%, $d = 1,2 \text{ g mL}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Estados Unidos, ref. 30721), como solvente dispersor foi utilizado o 1-propanol ACS ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Estados Unidos, ref. 402893) e o isopropanol grau HPLC (2-propanol, 100%, Chromasolv®, Honeywell, Riedel-de Haën®, Alemanha, ref. 34863) em diferentes proporções.

Os ensaios de recuperação foram realizados com a obtenção do spike, utilizando solução padrão organometálica em matriz de óleo mineral contendo $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cu (rastreado ao NIST, marca SpecSol®, Brasil, ref. OMCU100-050) e solução padrão organometálica em matriz de óleo mineral contendo $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ de Fe (rastreado ao NIST, marca SpecSol®, Brasil, ref. OMFE100-050) na concentração de $100 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$.

Para garantir a veracidade dos resultados foi utilizado, em todas as análises, o CRM (*Certified Reference Materials*) (EnviroMAT EP-H-3), com concentração média de $1,623 \text{ mg L}^{-1}$ para Cu e de $1,563 \text{ mg L}^{-1}$ para Fe, que permite a verificação da exatidão na etapa de determinação por F AAS.

4.3 AMOSTRAS

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizadas amostras de óleo mineral isolante com base parafínica, por ser o comumente mais utilizado

em transformadores. Cada amostra foi catalogada com dados referentes à sua condição de óleo novo (ON), pouco usado (OPU) (usado apenas para testes de peças), usado (OU) ou queimado (OQ). Nos ensaios preliminares, até atingir as condições ideais de aplicação do método, foram utilizadas amostras de óleo usado. As amostras foram filtradas em filtro de nylon de 45 μm . O acondicionamento das amostras foi sob-refrigeração (4 °C). Antes do preparo estas foram deixadas em temperatura ambiente e foram homogeneizadas por agitação manual.

4.4 FORTIFICAÇÃO

A fortificação das amostras foi realizada para o estudo da eficiência de recuperação dos analitos, utilizando soluções de referência oleosa, mono-elementar de Cu e Fe (concentração de $100 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$) para a dopagem das amostras. Para isso, foi preparado uma solução intermediária com as soluções padrões e a amostra.

A solução intermediária foi preparada a partir da agitação manual dos padrões por 1 min, em seguida realizou-se a pesagem de parte da amostra, a pesagem da solução padrão, de acordo com a concentração desejada, e a pesagem da massa restante de amostra. A mistura foi submetida a agitação manual por 1 min e a partir da solução intermediária pesou-se as amostras individuais para posterior extração e determinação dos analitos.

4.5 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA PARA RP-DLLME

Estudos iniciais sobre o método da RP-DLLME foram feitos com base em dois trabalhos desenvolvidos pelo grupo do mesmo laboratório de pesquisa deste estudo e reportados na literatura, dos quais foram feitas algumas adaptações. O primeiro emprega o preparo de amostra de biodiesel por RP-DLLME para a determinação de Na, K, Ca e Mg por F AAS (LOURENÇO *et al.*, 2019), enquanto que o segundo empregou a RP-DLLME para o preparo de amostra para a determinação multielementar em óleo de peixe por ICP-OES (KALSCHNE *et al.*, 2019).

4.5.1 Massa de amostra

Para todos os ajustes dos parâmetros de influência na RP-DLLME empregou-se amostras fortificadas com os analitos (Cu e Fe). Os ensaios de recuperação foram realizados com amostras foram fortificadas com $2 \mu\text{g g}^{-1}$ dos analitos, com o intuito de avaliar a exatidão e a precisão do método mediante a adição e recuperação dos analitos em amostras comerciais de óleo mineral isolante usado. A homogeneização da amostra e padrão foi realizada por meio de agitação manual intensa (1 min). Todos os frascos foram identificados com nome, data e concentração dos analitos. Com o intuito de minimizar possíveis erros realizou-se o procedimento de adição de analitos diariamente. Todos os estudos para o ajuste dos parâmetros de influência da RP-DLLME foram feitos em quintuplicata.

Para avaliar a detecção e quantificação dos analitos foram realizados ensaios com massas de amostra de 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 g, visando à baixa concentração dos analitos. Para a realização dos testes utilizou-se 1 mL de solução com 30% HNO_3 como solvente extrator e 70% de n-propanol como dispersor. Com base nesses ensaios foi determinada a massa de a amostra a ser usada para determinar os demais parâmetros.

4.5.2 Avaliação do solvente dispersor

Para solvente dispersor estudou-se a melhor eficiência do isopropanol e n-propanol na recuperação do analito. A proporção de agente dispersor em relação ao extrator foi ajustada. A fase contendo a solução de solvente dispersor e extrator foi avaliada em diferentes proporções que variaram em 20, 30, 40 e 50% de agente dispersor em relação ao volume total da mistura.

4.5.3 Concentração do solvente extrator

Avaliou-se o uso de HNO_3 e HCl como agente mediante a sua eficiência na recuperação dos analitos. Foram realizados estudos experimentais referentes às concentrações de 0; 0,5; 1,0; 2,0 e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de extrator. Os volumes

avaliados para a mistura de extrator e dispersor variaram entre 100; 250; 500; 700 e 1000 μL .

4.5.4 Vortex

A influência da agitação por vortex na extração dos analitos também foi avaliada, por meio da submissão das amostras a agitação mecânica. Os tempos avaliados foram de 30 segundos, 1 e 2 min, em temperatura ambiente.

4.6 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu E Fe EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE TRANSFORMADOR

Neste estudo o método de preparo de amostra por RP-DLLME foi desenvolvido, para a determinação de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante. Como referência o procedimento de digestão assistida por radiação micro-ondas e a extração induzida por quebra de emulsão foram utilizados. Os procedimentos utilizados em cada método serão descritos a seguir.

4.6.1 Digestão assistida por radiação micro-ondas

A decomposição por MAWD foi realizada em câmara única (SRC, *UltraWave, Milestone*, Itália). Para isso utilizou-se frascos de quartzo (15 mL) e um rotor com capacidade máxima de 15 frascos. Este sistema suporta temperatura e pressão de, no máximo, 300 °C e 199 bar, respectivamente. Para a decomposição, 300 mg de amostra foram pesados diretamente nos frascos de quartzo com auxílio de uma seringa, em seguida adicionou-se 6 mL de HNO_3 concentrado destilado. O branco analítico seguiu as mesmas condições do preparo das amostras, preparados em HNO_3 5% (v/v) e com a adição de 6 mL de HNO_3 concentrado destilado

As amostras foram submetidas a uma pré-digestão, com aquecimento em banho-maria por 2 h a 100 °C. Posteriormente, as amostras e os brancos foram inseridos na cavidade do forno micro-ondas (contendo uma cuba de 130 mL de água e 5 mL de HNO_3 destilado) e o sistema foi pressurizado com argônio com pressão inicial de 40 bar. O seguinte programa de irradiação foi aplicado: (i)

rampa de 5 min até 90 °C, (ii) rampa de 10 min até 110 °C, (iii) rampa de 10 min até 120 °C, (iv) rampa de 10 min até 130 °C, (v) rampa de 20 min até 250 °C, permanecendo por 20 min e (vi) etapa de resfriamento. As amostras decompostas foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas a 20 mL com H₂O ultrapura e submetidas a determinação por ICP-MS e MIP-OES.

4.6.2 Extração Induzida por quebra de emulsão

O procedimento de extração induzida por quebra de emulsão de óleo mineral isolante foi adaptado de condições experimentais utilizadas por Caldas *et al.* (2014). O método foi utilizado para a determinação de valores de referência de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante, para a comparação com o método desenvolvido.

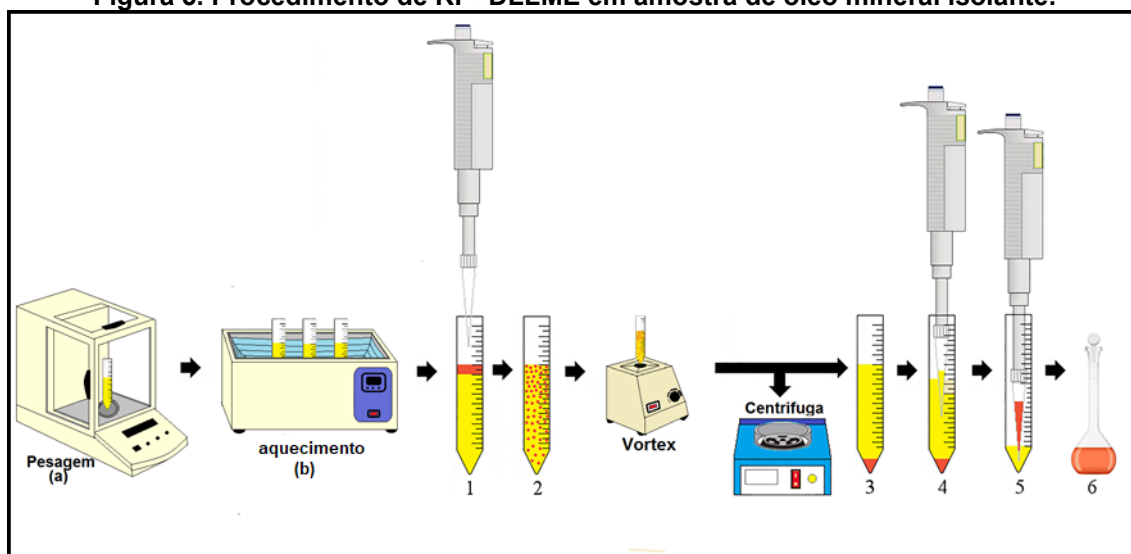
A extração por quebra de emulsão consistiu na formação de uma emulsão em 5 g de amostra, pesadas diretamente no interior dos tubos de polipropileno de 15 mL, e 1 mL da solução aquosa emulsificante contendo HNO₃ 30% (v/v) e Monolaurato de sorbitano de polioxietileno grau farmacopeico (Twen® 20, EMPROVE® ESSENTIAL, Ph. Eur., JPE, NF, Sigma-Aldrich, Estados Unidos, ref. 8.17072) 5% (m/v). As emulsões foram formadas após agitação manual vigorosa e homogeneização com agitação durante 15 min. Após a formação da emulsão as amostras foram submetidas a aquecimento, em banho-maria, com temperatura controlada de 80 °C, até a quebra das emulsões (aproximadamente 20 min). Após a quebra das emulsões, uma alíquota de aproximadamente 1 mL de fase aquosa foi retirada com auxílio de uma micropipeta, transferida para um novo frasco de polipropileno de 15 mL, aferida com uma solução de HNO₃ a 0,5% (v/v) a 2 mL e submetida a determinação por F AAS. O branco analítico seguiu as mesmas condições do preparo das amostras, preparados em HNO₃ 5% (v/v) e com a adição de 1 mL da solução aquosa emulsificante contendo HNO₃ 30% (v/v) e Tween 20 5% (m/v).

4.6.3 Microextração Líquido-Líquido dispersiva em fase reversa

Foram pesados 10 g de amostra em tubos de polipropileno com capacidade de 15 mL, em seguida as amostras foram submetidas a aquecimento

no banho-maria por aproximadamente 20 min a 60°C, posteriormente adicionou-se 1,0 mL da solução solvente dispersor e extrator e realizou-se agitação das amostras no vortex por 1 min, para a dispersão e contato da mistura dispersor e extrator com o analito. Após, as amostras foram submetidas à centrifugação por 10 min a 5600 g em temperatura ambiente. Após a centrifugação, com auxílio de uma pipeta, retirou-se parte da amostra orgânica para facilitar a retirada da fase aquosa, sendo que esta última foi transferida para um novo tubo de 15 mL e aferida com uma solução de HNO₃ a 0,5% (v/v) a 3 mL, e encaminhada para a determinação por F AAS. O branco analítico seguiu as mesmas condições do preparo das amostras, preparados em HNO₃ 5% (v/v) e com a adição de 1 mL da solução solvente dispersor e extrator. A Figura 5 representa o procedimento de RP-DLLME aplicado em amostras de óleo mineral isolante para a determinação de Cu e Fe.

Figura 5. Procedimento de RP- DLLME em amostra de óleo mineral isolante.



Etapa (a) pesagem da amostra em balança analítica; (b) aquecimento em banho ultrassom; RP-DLLME: (1) Adição da solução de solventes dispersor e extrator; (2) formação imediata de solução turva e agitação no vortex; (3) separação de fases por centrifugação; (4) retirada de parte da amostra orgânica (5) retirada da solução aquosa contendo os analitos e transferência para balão volumétrico; e (6) aferição da fase aquosa para determinação por F AAS.

Fonte: Adaptado de Kalschne *et al.* (2019)

4.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO RP-DLLME

Quando um método analítico existente é modificado ou um novo método é desenvolvido, estes devem assegurar que as suas características de

desempenho atendam aos requisitos das operações analíticas requeridas, realizando a validação do método (INMETRO, 2020). Para isso existe uma série de parâmetros de desempenho, qualitativos e quantitativos, que devem ser avaliados, para garantir que o método está adequado para o uso pretendido e que as medições expressem valores mais próximos dos reais.

A validação parcial do método da RP-DLLME foi conduzida de acordo com as recomendações do INMETRO, estabelecidas no documento de Acreditação DOQ-CGCRE-008/2020.

4.7.1 Seletividade

A capacidade do método em detectar os analitos de interesse na presença de outros componentes da matriz foi conduzida por comparação da eficiência de recuperação dos analitos em solvente.

4.7.2 Linearidade

As habilidades do procedimento em obter resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra foram avaliadas usando o coeficiente de determinação (R^2). As curvas analíticas foram preparadas utilizando soluções de referências aquosas de Cu e Fe, nas concentrações de 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50 e 2,00 mg L⁻¹, preparadas com solução de HNO₃ (0,5%, v/v).

4.7.3 Limite de detecção e limite de quantificação

A menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada é expressa pelo limite de detecção (LOD). Esse fator pode variar em função do tipo de amostra, por isso avaliou-se o LOD no método proposto incluindo todas as etapas de processamento. O cálculo do LOD foi realizado com base na estimativa pelo desvio padrão do branco da amostra, sendo estimado pela Equação 1, com $n = 10$.

$$LOD = \bar{X} + (3 \cdot s) \quad (1)$$

Onde, \underline{X} é a média dos valores dos brancos da amostra e s é o desvio padrão amostral dos brancos da amostra.

A menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinado com precisão e exatidão, em um procedimento analítico, é expressa pelo limite de quantificação (LOQ). Na prática, normalmente, o LOQ corresponde a menor concentração do padrão de calibração, excluindo o branco (INMETRO, 2020). O cálculo do LOQ foi realizado com base na estimativa pelo desvio padrão do branco, estimado pela Equação 2, com $n = 10$.

$$LOQ = \underline{X} + (10 \cdot s) \quad (2)$$

Onde, \underline{X} é a média dos valores dos brancos da amostra e s é o desvio padrão amostral dos brancos da amostra.

4.7.4 Recuperação

A recuperação dos analitos expressa a proximidade do valor obtido de um valor de referência. A avaliação da recuperação dos analitos foi realizada com a comparação dos resultados obtidos por RP-DLLME, decomposição assistida por radiação micro-ondas e por extração induzida por quebra de emulsão. Além disso, ensaios de recuperação com a adição dos analitos de interesse em diferentes níveis de concentração (0,2; 1,0, 2,0 e 5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$) foram realizados, utilizando padrões de referência, conforme as recomendações do INMETRO. A recuperação dos analitos foi calculada a partir da Equação 3, com $n = 5$.

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Onde C_1 é a concentração final da amostra com adição do analito, C_2 é a concentração pré-existente na amostra antes da adição do analito e C_3 é o valor de analito adicionado na amostra.

O critério de aceitação para a recuperação, sugerido pela AOAC (2016) e seguido pelo INMETRO (2020), está atrelado ao nível de concentração do analito na amostra. Desta forma, o critério de aceitação para este estudo deve ficar em uma faixa de 80 a 110%.

4.7.5 Precisão

Estatisticamente a precisão mede a dispersão dos dados em determinadas condições de análise, com base na concentração do analito, e é determinada ao longo da faixa de concentração de interesse. A precisão deste método foi avaliada com base na repetibilidade, utilizando o desvio padrão relativo (RSD, %), também conhecido como coeficiente de variação, para expressá-la. Os ensaios foram realizados com níveis de concentração de 0,2 a 5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, com $n = 5$.

$$RSD (\%) = \frac{s}{\underline{X}} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde, s é o desvio padrão e \underline{X} é a concentração média determinada.

Neste estudo adotou-se o critério de aceitação para a repetibilidade sugerido pela AOAC (2016) e seguido pelo INMETRO (2020), com base no nível de concentração dos analitos na amostra, que deve variar de 7,3 a 11 %, de acordo com a faixa de concentração dos analitos utilizados nos ensaios de recuperação.

4.7.6 Robustez

A robustez de um método analítico avalia sua capacidade em não ser afetado por pequenas variações na execução dos parâmetros do método. Essa variável fornece uma indicação de confiança do método durante a sua aplicação rotineira (INMETRO, 2020).

Neste estudo, a robustez foi avaliada usando a amostra de óleo mineral usado fortificado com 2 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cu e Fe. Foram feitas pequenas variações nas condições experimentais dos seguintes parâmetros: proporção do solvente dispersor na fase extratora, temperatura de aquecimento, volume da solução dispersor/extrator, tempo de agitação no vórtex e tempo de centrifugação.

4.7 CONDIÇÕES PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu E Fe POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (F AAS)

As condições para a determinação de Cu e Fe seguiram as recomendações do fabricante do F AAS, com a realização de alguns ajustes para a melhoria das condições de medição. Ambos os elementos metálicos foram determinados por absorção atômica. Para a determinação utilizou-se como combustível o acetileno (White Martins, pureza 99,8%) e como oxidante o ar comprimido. Os parâmetros instrumentais podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros instrumentais para a determinação de Cu e Fe.

Parâmetro	Cu	Fe
Comprimento de onda (nm)	324,8	248,3
Fenda espectral (nm)	0,5	0,2
Corrente da lâmpada (mA)	7,0	5,0
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	2,0	2,0
Vazão de ar (L min ⁻¹)	13,5	13,5

Fonte: Autoria própria (2021)

4.7.1 Calibração do equipamento

Para a calibração do equipamento foi realizada calibração externa com soluções aquosas. As soluções foram preparadas a partir de soluções de referência aquosas com a adição de 0,5% de HNO₃ concentrado bi-distilado. As soluções mistas usadas para a calibração foram de: 0,1; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50 e 2,00 mg L⁻¹ de Cu e Fe.

4.8 CONDIÇÕES PARA A ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

As análises estatísticas dos dados obtidos nos experimentos foram realizadas no software *GraphPad InStat* (Software Inc. Versão 3.0, Estados Unidos), utilizando o teste *t-student* com nível de confiança de 95%, a fim de comparar as médias. Além disso, foi realizada uma avaliação das condições utilizadas pelo método da RP_DLLME de acordo com os doze princípios da química analítica verde. A avaliação foi realizada no software AGREE (do inglês – *Analytical GREENnes Metric*). Esta ferramenta, desenvolvida recentemente,

permite a avaliação de métodos analíticos desde a coleta da amostra até a determinação dos analitos, incluindo todas as etapas de preparo da amostra e o descarte dos resíduos gerados (PENA-PEREIRA *et al.*, 2020).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO EMPREGANDO RP-DLLME

Para o desenvolvimento de um método eficiente é necessária a avaliação das condições experimentais que afetam a extração dos analitos. Portanto, inicialmente foram otimizados os parâmetros experimentais usados em métodos reportados na literatura, que utilizam a RP-DLLME para a extração de metais em amostras oleosas, como o estudo desenvolvido para a extração de metais em biodiesel (LOURENÇO *et al.*, 2019) e para a extração de níquel em gordura vegetal hidrogenada (KALSCHNE *et al.*, 2020). Para isso foram estudados os seguintes parâmetros: tipo de solvente extrator e dispersor, concentração do solvente extrator, proporção da mistura de solvente extrator e dispersor, volume total da solução dispersor/extrator, temperatura de aquecimento das amostras, tempo de agitação, tempo de centrifugação e massa de amostra. A otimização desses parâmetros foi realizada utilizando a amostra de óleo mineral usado com a adição de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cu e Fe para a avaliação da recuperação.

5.1.1 Avaliação dos solventes extrator e dispersor

Com o objetivo de propor um método mais verde, reduzindo o consumo de reagentes, bem como diminuir os valores do branco empregou-se a avaliação do tipo e concentração do solvente extrator. Além disso, a escolha dos solventes extratores foi realizada com base na análise das características que envolvem a microextração, como a capacidade de extração e pré-concentração dos íons metálicos, baixa solubilidade na amostra, maior densidade que a amostra e temperatura de ebulição do solvente extrator.

Como solventes extratores foram avaliados o ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃). O HCl já foi utilizado na RP-DLLME para a determinação de fenóis hidrofílicos em azeite (FERNÁNDEZ *et al.*, 2018). Enquanto que o HNO₃ já foi utilizado na extração de Cu em amostras de óleo isolante de

transformador por mineralização (BRUZZONITI *et al.*, 2012), e na extração de metais em diversas amostras, como na extração de Ni em amostra de gordura vegetal (KALSCHNE *et al.*, 2020), de Na, K, Ca e Mg em biodiesel (LOURENÇO *et al.*, 2019), na determinação de multielementos em óleo de peixe (KALSCHNE *et al.*, 2019), dentre outros.

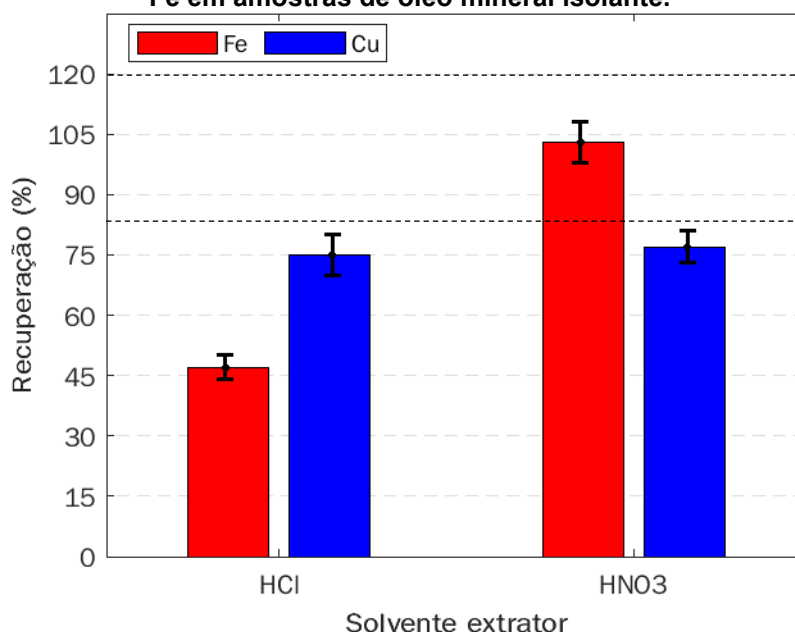
O procedimento de microextração foi realizado com o auxílio de micropipeta automática, onde foi inserido 1,0 mL da solução extrator e dispersor (70% dispersor (v/v) 30% extrator (v/v) a 2 mol L⁻¹), conforme aplicado no método desenvolvido por Lopez-Garcia *et al.* (2014), para a extração de Cd e Pb em amostras de óleos comestíveis por RP-DLLME.

A aplicação de HNO₃ e de HCl em ensaios preliminares possibilitou a visualização da formação de uma fase turva imediatamente após seu contato com a amostra, levando a conclusão de que estes reagentes são estáveis e de volume reprodutível. Além disso, esses ácidos apresentam como vantagem a possibilidade do seu uso diluído (0,5 e 2,0 mol L⁻¹) em todos os ensaios realizados, que resulta em baixo consumo de reagente, característica indispensável na RP-DLLME.

Os solventes extratores HCL e HNO₃ foram considerados eficientes para a extração dos analitos em amostras de óleo mineral isolante (Figura 6). A escolha do extrator mais adequado para o procedimento de RP-DLLME foi feita com base em ensaios de recuperação de amostras com a adição de analitos, conforme descrito no item 4.5.2. A partir desses ensaios a melhor recuperação dos analitos obtida foi com o uso de HNO₃, ou seja, o uso deste extrator resultou em recuperação mais próxima de 100% da massa de analitos (Cu e Fe) adicionados nas amostras. Os resultados dos ensaios de recuperação para ambos os extratores podem ser observados na Figura 6.

A recuperação de Fe, com HNO₃ (103%), resultou em valores de recuperação significativamente superior aos alcançados com o uso de HCl (47%). Sendo que para a recuperação de Cu os dois extratores foram considerados estatisticamente iguais (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). Com base nos resultados obtidos na recuperação dos analitos com ambos extratores, os ensaios subsequentes foram realizados com o uso do HNO₃ como solução extratora.

Figura 6. Efeito do uso de HNO₃ e HCl como solventes extratores na recuperação de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante.



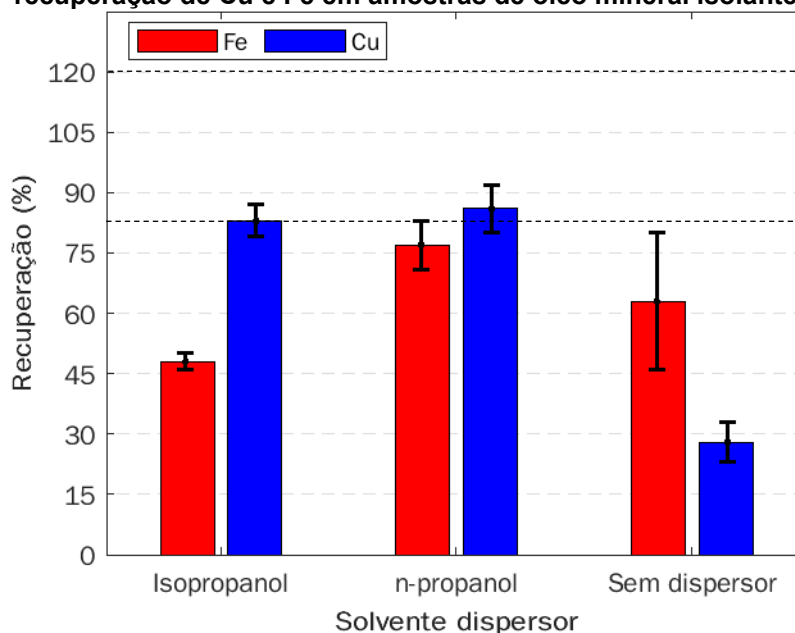
Condições: massa de amostra: 10 g; mistura de solventes: 70% (v/v) de dispersor e 30% (v/v) de extrator a 2 mol L⁻¹; volume da solução extrator/dispersor 1,0 mL; temperatura 80 °C por 20 min e centrifugação (10 min a 5600 g).

Fonte: Autoria própria (2021)

Para a seleção do solvente dispersor foram testados o isopropanol e n-propanol por mistura com HNO₃ diluído, com o objetivo de classificar o agente dispersor que promovesse interação rápida e eficiente entre a amostra e o extrator. Esses solventes foram selecionados com base nas características compatíveis com as recomendadas pelo procedimento de RP-DLLME, sendo elas a temperatura de ebulição e sua miscibilidade na amostra orgânica e no solvente extrator (LOURENÇO *et al.*, 2019), para que ocorra uma eficiente dispersão do solvente extrator na amostra e consequentemente a extração dos analitos.

A escolha do agente dispersor mais adequado para o procedimento de RP-DLLME em amostras de óleo mineral isolante foi realizada mediante ensaios de recuperação em amostras com a adição dos analitos, conforme descrito no item 4.5.2, utilizando os dispersores isopropanol e n-propanol. Com base nos ensaios a melhor recuperação dos analitos foi obtida com o uso do n-propanol, por apresentar resultados de recuperação da massa dos analitos de interesse mais próximos de 100%. Os resultados dos testes de recuperação para ambos os dispersores estão representados na Figura 7.

Figura 7. Efeito do uso de isopropanol e n-propanol como solventes dispersores na recuperação de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante.



Condições: massa de amostra: 10 g.; mistura de solventes: 70% (v/v) de dispersor e 30% (v/v) de extrator a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; volume da solução extrator/dispersor 1,0 mL; temperatura $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min e centrifugação (10 min a 5600 g).

Fonte: Autoria própria (2021)

Após a aplicação do isopropanol e n-propanol em amostras de óleo mineral isolante, foi possível a visualização da formação de solução turva e da formação de microgotas, que indicaram o efeito do dispersor na amostra, viabilizando o uso de ambos os dispersores nos ensaios subsequentes por apresentarem eficiência na dispersão da amostra, aos poucos observou-se a sedimentação ao longo da amostra, resultando na formação parcial da fase sedimentada, que foi melhor observada após a centrifugação.

Além disso, de acordo com os resultados apresentados na Figura 7, é possível observar recuperações de Cu semelhantes, com o uso do isopropanol como solvente dispersor ($> 80\%$), reforçando a possibilidade do uso dos dois solventes dispersores na recuperação do analito. Porém, recuperação de Fe foi baixa quando utilizado o isopropanol como solvente (48%), se comparada a recuperação obtida com o n-propanol (77%), resultado bastante satisfatório considerando que esta é a segunda condição a ser avaliada. A recuperação de ambos os analitos com o uso de água ultrapura como agente dispersor apresentou baixos resultados, principalmente na recuperação de Cu (28%), além

de alto desvio padrão para a recuperação de Fe, mostrando a inconsistência no uso deste reagente como dispersor.

A recuperação de Cu não apresentou diferença estatística (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) com uso de isopropanol e n-propanol como solvente dispersor. Porém, a recuperação de Fe foi significativamente mais eficiente com o uso de n-propanol. Com base na recuperação mais elevada de Fe utilizando n-propanol como solvente dispersor, os ensaios subsequentes foram realizados com o uso de n-propanol como solvente dispersor.

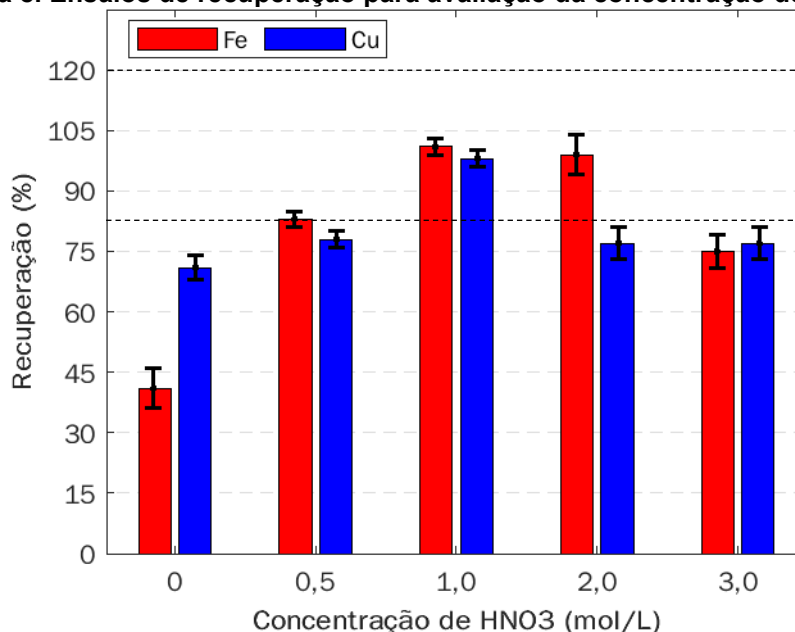
5.1.2 Concentração de HNO₃ na fase extratora

A avaliação da influência da concentração de HNO₃ foi realizada levando em consideração que uma melhor extração ocorre com volume e concentração otimizados. O volume da fase extratora foi fixado 30% (v/v) com a proporção da fase dispersora. Desta forma, foram realizados ensaios de recuperação para identificar a melhor concentração de HNO₃, para uma extração eficiente dos analitos da amostra.

Amostras de óleo isolante mineral usado com e sem a adição dos analitos Cu e Fe foram pesadas, aquecidas a 80 °C por 20 min, submetidas à injeção da solução dispersora (n-propanol (70%, v/v)) e o extrator (HNO₃ a 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mol L⁻¹ (30%, v/v)), em seguida foram submetidas à agitação no vortex por 1 min. E a centrifugação por 10 min a 5600 g. No procedimento de RP-DLLME foram avaliadas as diferentes concentrações de HNO₃ e comparadas ao ensaio com uso apenas de água ultrapura como solvente extrator. Os resultados referentes a esses ensaios podem ser observados na Figura 8.

O uso de água ultrapura como solvente extrator resultou em baixas recuperações dos analitos com 71% para Cu e 41% para Fe. Para as concentrações de 0,5; 2,0 e 3,0 mol L⁻¹ os resultados de recuperação, para Cu, foram de 78%, 77% e 77%, respectivamente. Além disso, apenas para os resultados obtidos com as concentrações de 2,0 e 3,0 mol L⁻¹ de HNO₃ para a recuperação de Cu não foi observada diferença estatística (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre as médias. Os demais testes apresentaram diferenças estatísticas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre si.

Figura 8. Ensaio de recuperação para avaliação da concentração de HNO₃.



Condições: 10 g de amostra; 70% (v/v) de dispersor n-propanol; 30% (v/v) de extrator HNO₃, em diferentes concentrações (0 a 3,0 mol L⁻¹); 1,0 mL da solução dispersor/extrator; aquecimento a 80 °C; agitação por 1 min no vortex; centrifugação a 5600g em 10 min. As barras de erros representam o desvio padrão (n=3).

Fonte: Autoria própria (2021)

A eficiência de recuperação do Fe variou de variaram de 75% a 99%, e apresentou resultados dentro da faixa estabelecida pelo INMETRO (80 a 120%) quando se utilizou concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0 mol L⁻¹. Contudo, a aplicação do solvente (HNO₃) a 1 mol L⁻¹ apresentou resultados de recuperação dentro da faixa recomendada (80 a 120%) para os dois analitos de interesse, mostrando-se mais eficientes na recuperação dos analitos, com valores de recuperação de 92% para Cu e 119% para Fe. O RSD encontrado para Cu e Fe foram de 0,04 e 0,03; respectivamente. Portanto, a condição de 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃ foi escolhida para os ensaios subsequentes devido às melhores recuperações e menores RSD ao comparar com as demais condições.

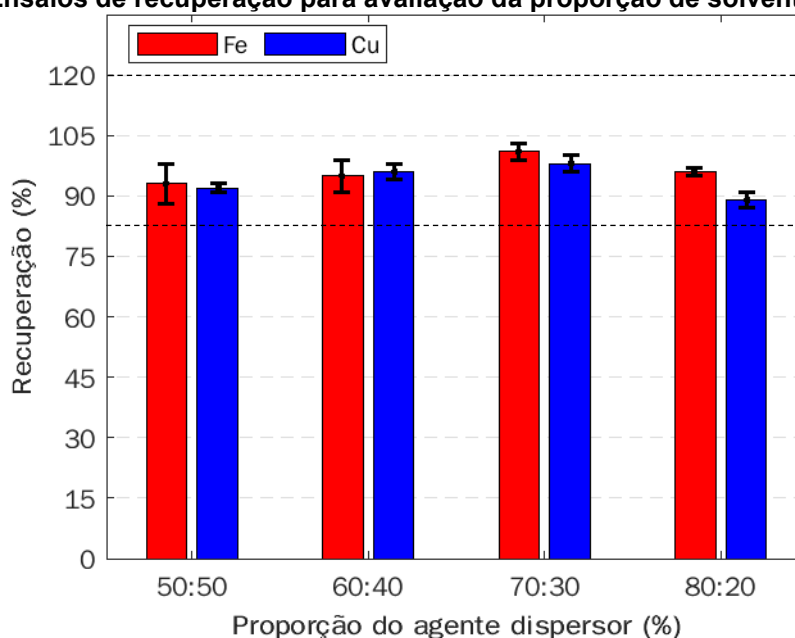
5.1.3 Proporção de n-propanol na fase extratora

O volume de solvente dispersor é extremamente importante para o processo de microextração, pois a sua falta ou excesso pode acarretar na mudança de solubilidade do solvente extrator na amostra, e resultar em uma extração incompleta dos analitos (LOURENÇO *et al.*, 2019 apud MACIEL, 2013).

Por este motivo foi avaliada a proporção ideal de solventes dispersor e extrator para obter recuperações quantitativas eficientes.

Avaliou-se nesse estudo as proporções de 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20%, v/v de n-propanol: HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, respectivamente, em amostras de óleo isolante mineral (10 g) com a adição de Cu e Fe (2 µg g⁻¹), que foram aquecidas a 80 °C e submetidas à injeção rápida da solução contendo o dispersor e o extrator (HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, v/v), em seguida as amostras foram submetidas à agitação no vortex por 1 min e posteriormente levadas a centrifugação a 5600 g por 10 min. A Figura 9 demonstra as recuperações obtidas para as diferentes proporções de n-propanol como agente dispersor nos ensaios de RP-DLLME.

Figura 9. Ensaios de recuperação para avaliação da proporção de solvente dispersor.



Condições: 10 g de amostra; diferentes proporções de dispersor n-propanol e extrator HNO₃; 1,0 mL da solução dispersor/extrator; aquecimento a 80 °C; agitação por 1 min no vortex; centrifugação a 5600 g em 10 min. As barras de erros representam o desvio padrão (n=3).

Fonte: Autoria própria (2021)

Conforme os resultados apresentados na Figura 9 é possível observar que todas as proporções de solvente dispersor com solvente extrator aplicadas apresentaram resultados de recuperação satisfatórios e dentro da faixa de recuperação recomendada pelo INMETRO (80 a 120%), sendo assim as quatro proporções estudadas podem ser utilizadas na recuperação de Cu e Fe de óleo mineral isolante. Porém, a recuperação obtida ao aplicar a proporção 70:30 de solvente dispersor por solvente extrator, apresentou resultados mais próximos a

100% tanto para o Fe (101%) quanto para o Cu (98%), com RSD de 0,02 para os dois analitos. Então, embora todas as proporções de solvente dispersor com relação ao solvente extrator apresentaram resultados de recuperação dos analitos satisfatórios ($\geq 89\%$ para Cu e $\geq 93\%$ para Fe), a condição de 70% de solvente dispersor (n-propanol) e 30% de solvente extrator (HNO_3) a 1 mol L^{-1} foi selecionada para os próximos ensaios, pois é nesta condição que os resultados mais se aproximaram do resultado ideal (100%).

A análise estatística (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) não apresentou diferença entre as proporções de solvente dispersor para a recuperação de Fe e para a recuperação de Cu as análises estatísticas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) apresentaram semelhança entre as proporções de 60% e 70% de n-propanol com relação à solução de HNO_3 .

5.1.4 Temperatura

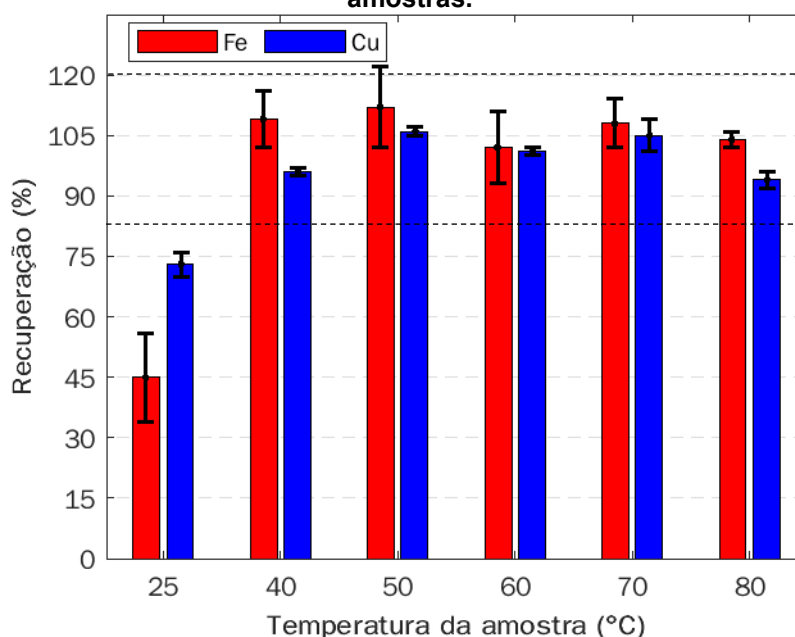
A influência do controle de temperatura das amostras, nos ensaios de recuperação foi avaliada, pois alguns estudos mostram métodos de RP-DLLME que apresentaram o uso de aquecimento de amostras e o controle de temperatura como uma variável indispensável para o desenvolvimento do método em amostras viscosas (LÓPEZ-GARCIA *et al.*, 2014; KALSCHNE *et al.*, 2020). Segundo o experimento de LOURENÇO *et al.* (2019), não há a dispersão da mistura de solventes em amostras de biodiesel com temperaturas inferior a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, pois a solução injetada permaneceu sobre a amostra formando grandes gotas e sedimentando lentamente, não ocorrendo à dispersão imediata, logo não houve a formação de solução turva e nem a presença de microgotas, que são características importantes para que ocorra a extração dos analitos (HERRERA-HERRERA *et al.*, 2010).

No presente estudo foi possível observar a formação de microgotas e da solução turva em todas as temperaturas analisadas (25; 40; 50; 60; 70 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$). Observou-se também que para a extração em óleo mineral isolante a temperatura da amostra tem influência na recuperação dos analitos, porém não há grandes variações a partir do aquecimento a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, onde todas as amostras

resultaram em recuperações próximas a 100%, portanto dentro da faixa de recuperação estabelecida pelo INMETRO (80 a 120%).

A recuperação em temperatura ambiente apresentou menor efetividade para ambos os elementos e um alto valor de desvio padrão para Fe, mostrando que o resultado é bem variável e pouco confiável nessa temperatura. A Figura 10 mostra os resultados obtidos nos ensaios de recuperação com diferentes temperaturas.

Figura 10. Ensaios de recuperação para a avaliação de diferentes temperaturas das amostras.



Condições: 10 g de amostra; 70% (v/v) de dispersor n-propanol; 30% (v/v) de extrator HNO₃ a 1,0 mol L⁻¹; 1,0 mL da solução dispersor/extrator; temperatura da amostra de 25 a 80 °C; agitação por 1 min no vortex; centrifugação a 5600 g em 10 min. As barras de erros representam o desvio padrão (n=3).

Fonte: Autoria própria (2021)

Os ensaios a 25 °C apresentaram baixas recuperações de Cu e Fe, os demais tratamentos apresentaram recuperações consideradas satisfatórias, com pequenas variações entre eles. De acordo com as análises estatísticas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) para a recuperação de Fe, os resultados utilizando aquecimento das amostras a 40, 50, 60, 70 e 80 °C apresentaram semelhança estatística entre as médias. Entretanto, os resultados de recuperação em temperatura ambiente não apresentaram semelhança estatística com os demais (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). A

recuperação de Cu não apresentou diferença estatística (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) para as condições de 40 e 80 °C; 50 e 70 °C; 60 e 70 °C, onde as recuperações foram de 96 e 94%; 106 e 105%; 101 e 108%, respectivamente.

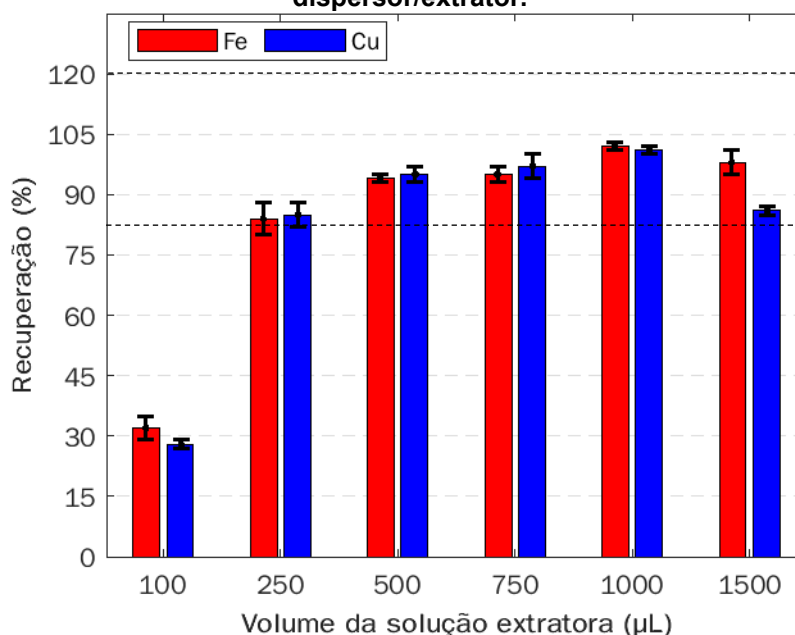
A recuperação de Cu e Fe com aquecimento a 60 °C foi considerada a mais eficiente por apresentar resultados de recuperação da massa dos analitos de interesse mais próximos a 100% e menores RSD, se comparado com as demais condições de aquecimento. Desta forma, os ensaios subsequentes foram realizados com aquecimento das amostras a 60 °C.

5.1.5 Volume da solução dispersor/extrator

A influência da solução dispersor/extrator na extração dos analitos foi avaliada com o objetivo de propiciar ao processo de preparo de amostra maior exatidão na recuperação, bem como garantir a quantidade apropriada dos solventes, para a realização de uma extração considerada mais eficiente e mais verde, sem o uso excessivo de reagentes. Para definir a alíquota da solução extratora deve-se considerar que quanto maior o volume da solução menor será a fase sedimentada, pois a solução ácida oxida os compostos orgânicos e libera os analitos (HASHEMI *et al.*, 2010). Portanto, o volume da solução extratora é um parâmetro importante que afeta diretamente o volume da fase sedimentada e a eficiência da extração, então neste estudo buscou-se um volume suficiente de solução ácida, para se obter maior eficiência de recuperação da fase sedimentada.

Os ensaios foram realizados com diferentes volumes da solução de solventes, utilizando as mesmas condições de preparo de amostra. Spike com a adição de Cu e Fe foram pesadas, aquecidos a 60 °C e submetidas a injeção rápida da solução dispersor (n-propanol, nas proporções de 50, 60, 70 e 80%, v/v) e extrator (HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, v/v). Os volumes de solução avaliados foram de 100, 250, 500, 750, 1000 e 1500 µL, conforme demonstrado na Figura 11, após as amostras foram submetidas à agitação no vórtex, a centrifugação e posteriormente submetidas à leitura.

Figura 11. Ensaio de recuperação para avaliação do volume da solução dispersor/extrator.



Condições: 10 g de amostra; 70% (v/v) de dispersor n-propanol; 30% (v/v) de extrator HNO₃; injeção da solução dispersor/extrator em diferentes volumes (100; 250; 500; 750; 1000 e 1500 µL); aquecimento a 60 °C; agitação por 1 min no vortex; centrifugação a 5600 g em 10 min. As barras de erros representam o desvio padrão (n=3).

Fonte: Autoria própria (2021)

Os testes de comparação de médias dos resultados das análises de recuperação de Fe com diferentes volumes da solução extratora apresentaram diferença estatística apenas entre o volume de 100 µL e os demais volumes (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). Os resultados de recuperação Cu apresentaram diferença estatística entre praticamente todas as condições, exceto pelos volumes de 500 e 750 µL e entre 750 e 1000 µL que não apresentaram diferença estatística entre si (teste *t-student*, nível de confiança de 95%).

A injeção de 100 µL da solução dispersor e extrator apresentou baixos resultados de recuperação dos analitos. Porém, ao aumentar o volume de solução injetado a faixa de 250 a 1500 µL apresentou resultados de recuperação dentro da faixa recomendada (80 a 120%), desta forma esses volumes de solução podem ser utilizados para a recuperação de Cu e Fe em óleo mineral isolante. Na Figura 11 é possível observar que a eficiência de recuperação aumentou proporcionalmente ao volume da solução dispersor e extrator injetada até a condição de 1000 µL, com uma queda na recuperação na condição de 1500

μL . A recuperação com a injeção de 1000 μL da solução extratora apresentou resultados mais próximos ao ideal (100%), além de menor RSD se comparado com os demais, com recuperação de 101% de cobre e 102% de ferro e RSD de 0,005 para os dois analitos. Desta forma, os ensaios de otimização subsequentes foram realizados utilizando 1000 μL de solução extratora.

5.1.6 Tempo de agitação mecânica por vortex

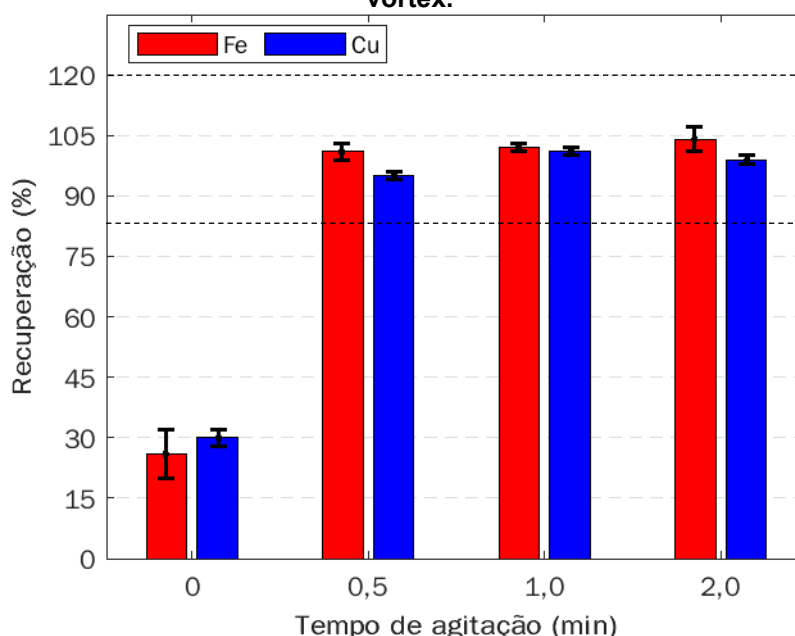
A agitação é responsável por promover a interação entre os solventes e a amostra, usualmente ela é empregada, no RP-DLLME, após a injeção da solução dispersor/extrator e realizada manualmente, neste estudo, com o intuito de garantir maior homogeneidade e repetibilidade na forma e intensidade de agitação utilizou-se a agitação mecânica (vortex).

Para a avaliação da influência do tempo de agitação no vortex foram realizados ensaios de recuperação. Para tanto, as amostras foram pesadas em triplicatas sem a adição dos analitos e outra triplicata com a adição dos analitos, posteriormente foram aquecidas a 60 °C e submetidas à injeção rápida da solução extrator (HNO_3 1,0 mol L^{-1} (30%, v/v)) e dispersor (n-propanol (70%, v/v)), e então foram submetidas às seguintes condições de agitação: sem agitação, 0,5; 1 e 2 min de agitação mecânica. Em seguida, as amostras foram levadas para a centrifugação por 10 min a 5600 g. Os resultados de recuperação obtidos podem ser observados na Figura 12.

A recuperação de Cu e Fe sem agitação não apresentou resultados eficientes, pois apenas 30% e 26% dos analitos foram detectados no espectrofotômetro, respectivamente. Enquanto que a agitação a partir de 0,5 min já apresenta resultados satisfatórios de recuperação de ambos os analitos, dentro da faixa estabelecida pelo INMETRO (80 a 120%). Contudo, em busca da melhor eficiência de recuperação foi realizada a análise estatística dos resultados. Os diferentes tempos de agitação mecânica, para a melhor interação entre os solventes e a amostra, não apresentaram diferença estatística significativa na recuperação de Cu (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). As médias de recuperação de Fe apresentaram semelhança estatística entre os

tempos de 0,5 e 1 min e entre 1 e 2 min, com diferença estatística significativa entre 0,5 e 2 min (teste *t-student*, nível de confiança de 95%).

Figura 12. Ensaios de recuperação para a avaliação de diferentes tempos de agitação no vortex.



Condições: 10 g de amostra; 70% (v/v) de dispersor n-propanol; 30% (v/v) de extrator HNO_3 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; 1,0 mL da solução dispersor/extrator; aquecimento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$; diferentes tempos de agitação no vortex (0 a 2 min); centrifugação a 5600 g em 10 min. As barras de erros representam o desvio padrão ($n=3$).

Fonte: Autoria própria (2021)

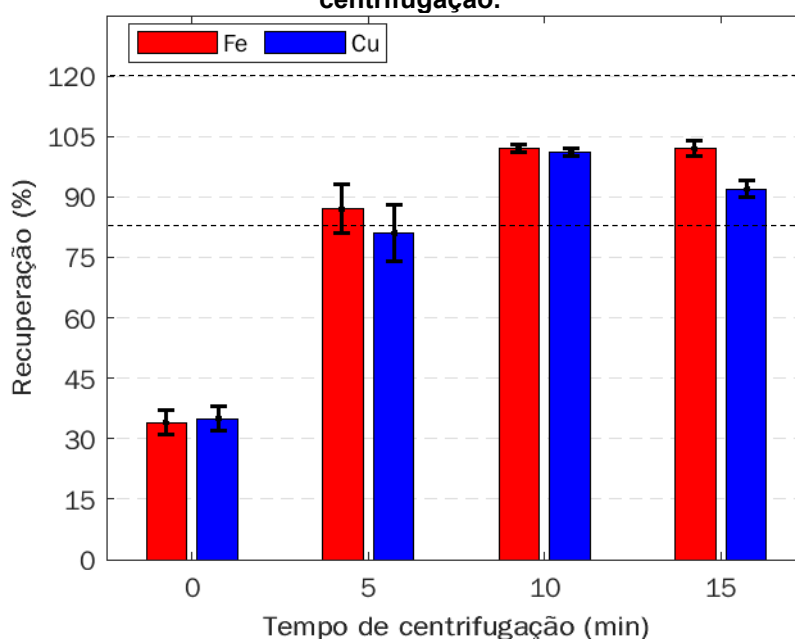
Os resultados de recuperação com agitação da amostra por 0,5; 1,0 e 2,0 min, após a injeção da solução extratora, apresentaram resultados próximos entre si, com recuperação de 95%, 101% e 99% para cobre, respectivamente, e recuperação de 101%, 102% e 104% para Fe, respectivamente. Desta forma a determinação de Cu e Fe pode ser realizada com a agitação da amostra, após a injeção da solução dispersor e extrator, por 0,5; 1,0 ou 2,0 min, com geração de resultados satisfatório. Porém a agitação mecânica das amostras por 1 min apresentou resultados mais próximos a 100% e menor RSD (0,01 para Cu e Fe) para ambos analitos, desta forma essa condição foi adotada nas análises posteriores.

5.1.7 Tempo de centrifugação

A centrifugação, usada para separar completamente a fase orgânica da fase aquosa que contém os analitos, foi estudada com o intuito de diminuir o tempo de processamento das amostras garantindo a separação completa das fases e a recuperação eficiente dos analitos.

Os tempos de centrifugação analisados foram de 5; 10 e 15 min a 5600 g. Neste procedimento, avaliou-se também o preparo de amostra sem a centrifugação, para isso as amostras foram deixadas em repouso por 2 horas após o preparo. As amostras de óleo mineral com adição dos analitos foram pesadas e aquecidas a 60 °C e então injetou-se a solução dispersor (n-propanol (70%, v/v)) e extrator (HNO_3 1,0 mol L⁻¹ (30%, v/v)), em seguida as amostras foram submetidas a agitação no vortex por 1 min, seguida de centrifugação. Os resultados dos ensaios de recuperação podem ser observados na Figura 13.

Figura 13. Ensaios de recuperação para a avaliação de diferentes tempos de centrifugação.



Condições: 10 g de amostra; 70% (v/v) de dispersor n-propanol; 30% (v/v) de extrator HNO_3 a 1,0 mol L⁻¹; 1,0 mL da solução dispersor/extrator; aquecimento a 60 °C; agitação no vortex por 1 min; centrifugação a 5600 g em diferentes tempos (0 a 15 min). As barras de erros representam o desvio padrão (n=3).

Fonte: Autoria própria (2021)

Conforme os resultados ilustrados na Figura 13, o preparo de amostras de óleo mineral isolante para a recuperação de Cu e Fe sem o uso da centrifugação resulta em uma eficiência de extração consideravelmente reduzida, sendo este o menor resultado de recuperação dentre as condições testadas, o que mostra a importância da separação completa das fases, com a sedimentação total dos analitos na fase aquosa. Com isso, pode-se afirmar que o tempo de centrifugação tem grande influência na recuperação de metais em amostras oleosas, confirmando resultados de estudos reportados na literatura. Segundo Lourenço *et al.* (2019) o tempo e a velocidade de centrifugação, quando aplicados em preparo de amostra por RP-DLLME, podem variar de acordo com a amostra, o analito e os solventes utilizados na extração.

Com base nas respostas obtidas para esse ensaio, apresentadas na Figura 12, a recuperação dos analitos pode ser considerada satisfatória (de acordo com as recomendações do INMETRO), com a centrifugação das amostras por 5, 10 ou 15 min, desta forma essas condições podem ser utilizadas para a determinação de Cu e Fe em amostras de óleo mineral isolante.

O cobre apresentou diferença estatística entre as médias (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) dos tratamentos e a melhor recuperação (101%), para este analito foi alcançada com 10 min de centrifugação, o RSD também foi menor nessa condição. Enquanto que o ferro não apresentou diferenças estatísticas, entre as médias de recuperação, com centrifugação de 10 e 15 min (teste *t-student*, nível de confiança de 95%), porém melhores resultados de recuperação foram obtidos com 10 min de centrifugação, uma vez que a eficiência diminui quando as amostras foram submetidas a 15 min de centrifugação. Com base nos resultados obtidos para a recuperação de Cu e Fe com diferentes tempos de centrifugação, o uso de 10 min apresentou o melhor resultado e com melhor exatidão.

5.1.8 Avaliação da massa da amostra

O preparo de amostras por RP-DLLME permite o uso de elevadas massas de amostras (até 10 g), sendo essa uma de suas principais vantagens (KALSCHNE *et al.*, 2020; LOURENÇO *et al.*, 2019), se comparado com outros

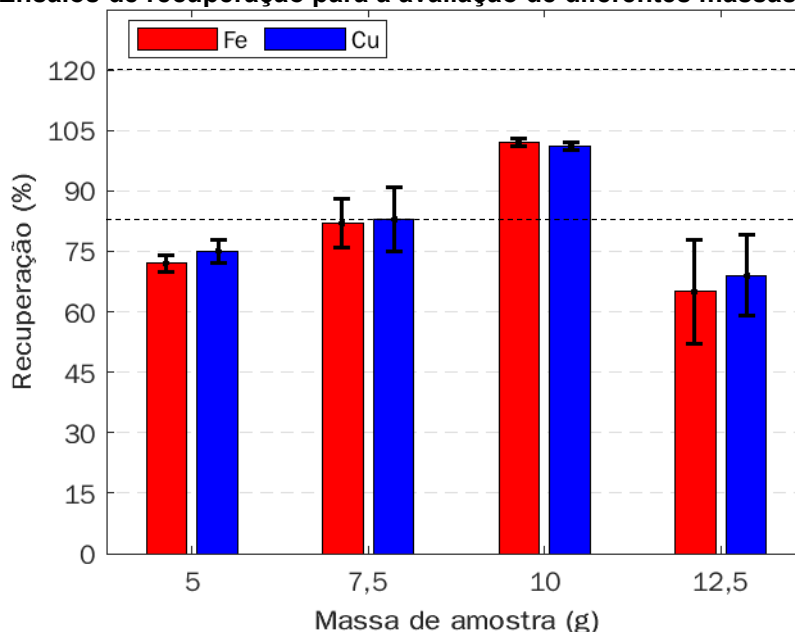
métodos de preparo, que normalmente usa massa de amostra de até 0,5 g dependendo da matriz (MULLER *et al.*, 2015). O uso de elevada massa de amostra permite a obtenção de LODs e LOQs menores, vantagem importante na determinação de impurezas elementares em baixas concentrações (KALSCHNE *et al.*, 2020; BARIN *et al.*, 2016), como é o caso de elementos metálicos em amostras oleosas.

Por esse motivo, neste estudo, foi avaliado a influência da massa de amostra na recuperação de Cu e Fe em amostra de óleo mineral isolante. O procedimento foi realizado com 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 g de amostra, com a adição de 2 ppm de padrão Cu e Fe. Realizou-se também a análise de amostras de óleo mineral usado sem adição de analitos para verificar a eficiência da extração em baixas concentrações, com massa igual à submetida com analitos. As amostras foram submetidas ao preparo por RP-DLLME, onde foram pesadas, aquecidas a 60 °C por 20 min e em seguida submetidas à injeção da solução contendo extrator (HNO_3 1,0 mol L⁻¹ (30%, v/v)) e dispersor (n-propanol (70%, v/v)), posteriormente foram agitadas em vortex por 1 min e levadas a centrifugação por 10 min a 5600 g.

A quantificação dos analitos nas amostras de óleo mineral usado, sem a adição de padrão, obteve resultados suficientes dentro dos limites de detecção e quantificação do método proposto, porém a recuperação não se mostrou satisfatória para a maioria das condições (Figura 14).

O ensaio de recuperação com a adição de Cu e Fe nas amostras com 10 g obteve valores de recuperação média de 101% e 102%, respectivamente, com RSD de 1% para ambos. As análises com massa de 5,0; e 7,5 g obtiveram recuperação entre 72% a 83% de Cu e Fe com um RSD entre 3% e 9%, enquanto que o ensaio com 12,5 g de amostra obteve a menor recuperação, 69% para Cu e 65% para Fe, além de RSD considerado alto 14% e 20% respectivamente, esse resultado pode ser justificado pela dificuldade em se trabalhar com uma massa maior, uma vez que o tubo Falcon usado nos experimentos era de 15 mL, chegando quase ao seu volume limite com a adição de 12,5 g de amostra mais 1 mL da solução dispersor/extrator, sendo então recomendado repetir esse ensaio com frascos e equipamentos apropriados para maior volume.

Figura 14. Ensaios de recuperação para a avaliação de diferentes massas de amostra.



Condições: massa de amostra de 5; 7,5; 10 e 12,5 g; 70% (v/v) de dispersor n-propanol; 30% (v/v) de extrator HNO_3 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; 1,0 mL da solução dispersor/extrator; aquecimento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação no vortex por 1 min; centrifugação a 5600 g em 10 min. As barras de erros representam o desvio padrão ($n=3$).

Fonte: Autoria própria (2021)

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de recuperação dos analitos, amostras com 7,5 e 10 g se enquadram na faixa de recuperação estabelecidas pelo INMETRO (80 a 120%), o que as qualifica para serem utilizadas no preparo de amostras de óleo mineral isolante para a determinação de Cu e Fe. Porém, por apresentar resultados mais próximos a 100% o uso de 10 g de amostra passou a ser usado nas análises para a determinação de Cu e Fe em óleo mineral isolante.

5.1.9 CONDIÇÕES PARA APLICAÇÃO DE RP-DLLME EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

A realização dos ajustes das condições do método permitiu a caracterização e aplicação do mesmo em amostras de óleo mineral isolante novo, pouco usado, usado e queimado para a quantificação de Cu e Fe. Com base em todas as análises realizadas, foram definidas as condições consideradas mais ideais para o preparo de amostras de óleo mineral isolante por RP-DLLME

para posterior determinação de Cu e Fe por F AAS. As melhores condições obtidas podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições otimizadas para preparo de amostras por RP-DLLME para a determinação de Cu e Fe em óleo mineral isolante.

Parâmetros	Condição otimizada
Agente extrator	HNO ₃ , 1 mol L ⁻¹ ; 300 µL
Agente dispersor	n-propanol; 700 µL
Temperatura	60 °C
Agitação no vortex	1 min
Centrifugação	10 min a 5600 g
Massa de amostra	10 g

Fonte: Autoria própria (2021)

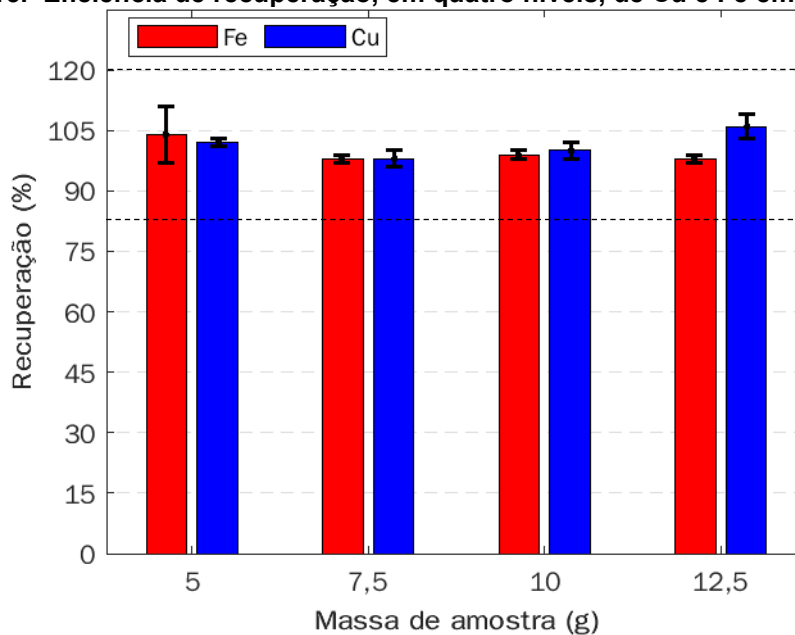
5.2 VALIDAÇÃO PARCIAL DO MÉTODO RP-DLLME

A validação parcial do método foi realizada com base nas condições otimizadas do método de preparo de amostras por RP-DLLME, proposto para a quantificação de Cu e Fe em óleo mineral isolante. Foram avaliados e validados os parâmetros de seletividade, linearidade, limite de determinação (LOD), limite de quantificação (LOQ), recuperação (em quatro níveis) e precisão (repetibilidade), seguindo as recomendações do INMETRO (2020).

A seletividade foi realizada pela comparação da eficiência de recuperação dos analitos em solvente, como pode ser observado na Figura 15, onde é possível constatar que o sinal medido dos analitos de interesse corresponde a concentração inserida na amostra, uma vez que o equipamento de quantificação (F AAS) estabelece critérios para absorção específica de cada elemento, como comprimento de onda, fenda espectral, corrente da lâmpada e vazão dos combustíveis.

As curvas analíticas construídas para a verificação da linearidade, foram preparadas na faixa de 0,1 a 2,0 mg L⁻¹, com solução de HNO₃ (0,5%, v/v). O R² obtidos para as curvas de calibração foram superiores a 0,9994 para ambos os analitos, indicando uma resposta linear adequada entre o incremento de concentração dos analitos e a resposta do F AAS.

Figura 15. Eficiência de recuperação, em quatro níveis, de Cu e Fe em solvente.



Fonte: Autoria própria (2021)

Considerando a determinação de Cu e Fe por F AAS após o preparo de amostras por RP-DLLME em óleo mineral isolante, obteve-se limites de determinação e quantificação relativamente baixos. A determinação do LOD e LOQ foi realizada com base na estimativa pelo desvio padrão do branco da amostra, com $n = 10$, levando em consideração a massa de amostra utilizada (10 g) e o volume de aferição (2 mL) e a determinação por F AAS. O LOD obtido com relação ao Cu foi de $0,0020 \mu\text{g g}^{-1}$ e o LOQ de $0,0037 \mu\text{g g}^{-1}$. Enquanto que para o Fe o valor obtido de LOD foi de $0,0074 \mu\text{g g}^{-1}$ e o LOQ de $0,0103 \mu\text{g g}^{-1}$.

Os testes de recuperação com a adição dos analitos foram realizados com a avaliação de quatro níveis de concentração ($0,2$ a $5 \mu\text{g g}^{-1}$) para Cu e Fe. As análises foram realizadas em quintuplicata, e resultou em valores aceitáveis para todas as concentrações, com intervalo de 98 a 106%, se enquadrando na faixa de recuperação de 80 a 110%, exigida pelo INMETRO (2020). Os resultados da recuperação dos analitos obtidos para este estudo estão apresentados na Tabela 6.

Conforme os resultados mostrados na Tabela 6, os valores de recuperação foram superiores a 98%, com RSDs inferiores a 7%, nos diferentes níveis de concentração, demonstrando a aplicabilidade do método proposto para

a microextração de Cu e Fe em óleos minerais isolantes, mesmo quando em concentrações distintas.

Tabela 6. Ensaio de recuperação em diferentes níveis de concentração dos analitos (média \pm RSD (%), n = 5).

Concentração teórica $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação (%)	
	Cu	Fe
0,2	102 \pm 1	104 \pm 7
1,0	98 \pm 2	98 \pm 1
2,0	100 \pm 2	99 \pm 1
5,0	106 \pm 3	98 \pm 1

Fonte: Autoria própria (2021)

A precisão do método proposto também foi avaliada, com base na repetibilidade (Tabela 7). A avaliação desse parâmetro, feita com base no RSD, possui valores aceitáveis de 7,3 e 11 %, de acordo com a faixa de concentração dos analitos utilizados nos ensaios de recuperação, segundo as diretrizes do INMETRO (2020). Os valores de RSD para os níveis analisados ficaram abaixo de 7% para Fe e abaixo de 3% para o Cu. Dessa forma, todos os valores de RSD estão dentro dos limites estabelecidos, e o método proposto pode ser considerado como preciso de acordo com o INMETRO (2020). De acordo com os resultados expressos na Tabela 7, também é possível observar que os valores obtidos na determinação de Cu e Fe por F AAS são próximos a faixa de trabalho, constatando a eficiência da recuperação.

Tabela 7. Avaliação da precisão por repetibilidade para Cu e Fe na amostra de óleo mineral isolante, extraídos por RP-DLLME, com n = 5.

Nível	Concentração teórica $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu		Fe	
		Concentração predita média	RSD	Concentração predita média	RSD
		$\mu\text{g g}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$	%
1	0,2	0,2042	0,69	0,2071	7,17%
2	1,0	0,9817	1,58	0,9780	0,97%
3	2,0	2,0064	1,60	1,9791	1,21%
4	5,0	5,3114	2,96	4,9107	0,86%

Fonte: Autoria própria (2021)

A robustez do método também foi avaliada, para isso realizou-se pequenas variações nas condições dos parâmetros, para posterior determinação

dos analitos. Os parâmetros investigados foram: proporção do solvente dispersor na fase extratora (50:50; 60:40; 70:30 e 80:20), temperatura de aquecimento da amostra (40; 50; 60; 70 e 80 °C), volume da solução dispersor/extrator (250; 500; 750; 1000 e 1500 µL), tempo de agitação no vórtex (0,5; 1,0 e 2,0 min)) e tempo de centrifugação (5; 10 e 15 min). As análises apresentaram resultados de recuperação satisfatórios (Tabela 8), dentro da faixa de 80 a 120% estabelecida pelo INMETRO (2020), desta forma o método foi considerado robusto.

5.3 DETERMINAÇÃO DE Cu E Fe EM ÓLEOS MINERAIS ISOLANTES APÓS RP-DLLME, MAWD e Extração por Quebra de Emulsão

A determinação de Cu e Fe em óleos minerais isolantes foi realizada após a otimização do método de preparo das amostras por RP-DLLME. O método foi aplicado em quatro fases de uso do óleo mineral isolante: óleo novo (ON), óleo com pouco uso – usado apenas para fazer testes de peças em transformadores (OPU), óleo usado (OU) e o óleo queimado (OQ), com o intuito de verificar a aplicabilidade do método nas variações de condições da matriz da amostra.

Os valores de referência, para o desenvolvimento do método proposto, foram obtidos com a extração dos analitos por decomposição assistida por radiação micro-ondas (determinação por ICP-MS para Cu e por MIP-OES para Fe, n=3) e quebra de emulsão (determinação por F AAS, n=5). Os resultados obtidos após o preparo por RP-DLLME, MAWD e por quebra de emulsão, estão apresentados na Tabela 8.

Os RSDs foram menores que 10% para a RP-DLLME e para quebra por emulsão em todas as amostras de óleo, mostrando que ambos os métodos estão dentro dos limites recomendados pelo INMETRO para essas concentrações de analitos. A concentração de Fe no óleo novo foi abaixo dos LODs nos três métodos de preparo de amostras, o que já era esperado já que o óleo novo deve ser isento desses analitos. Todos os resultados obtidos por MAWD, exceto o Cu do óleo mineral queimado, ficaram abaixo do LOD do método, esse resultado se confirma ao observar que as concentrações obtidas para os analitos de interesse

pelos outros métodos estão abaixo do LOD e LOQ do MAWD, o que dificulta a quantificação de elementos em baixas concentrações.

Tabela 8. Resultados para Cu e Fe, determinados por F AAS, após aplicação da RP-DLLME em amostras de óleo mineral isolante (média \pm desvio padrão, n = 5).

Analito	Método de preparo	Amostra			
		ON	OPU	OU	OQ
		$\mu\text{g g}^{-1}$			
Cu	RP-DLLME ^a	0,0039 \pm 0,004	0,0038 \pm 0,0003	0,0331 \pm 0,0009	0,7659 \pm 0,0010
	MAWD ^b	<0,15 ^d	<0,15 ^d	<0,15 ^d	1,03 \pm 0,05 ^d
	Quebra por emulsão ^a	<0,0389 ^d	<0,0389 ^d	<0,0389 ^d	0,7593 \pm 0,0010
Fe	RP-DLLME ^a	<0,0103 ^d	0,0254 \pm 0,0010	0,0961 \pm 0,0009	0,3917 \pm 0,0161
	MAWD ^c	<3 ^d	<3 ^d	<3 ^d	<3 ^d
	Quebra por emulsão ^a	<0,1308 ^d	<0,1308 ^d	<0,1308 ^d	0,3951 \pm 0,0009

^a obtido por F AAS; ^b obtido por MIP-OES; ^c obtido por ICP-MS e ^d limite de quantificação.

Fonte: Autoria própria (2021)

O óleo de pouco uso, apresentou concentração de 0,0036 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cu e 0,0254 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Fe, quando aplicado o preparo por RP-DLLME, já os resultados para a extração por quebra de emulsão ficaram abaixo do LOD para ambos os analitos. A concentração de Cu e Fe também foi inferior ao LOD para o método de referência (0,0102 e 0,0724 da RP-DLLME respectivamente), no óleo usado, já o método proposto apresentou resultados acima do LOD, de 0,0331 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu e 0,0960 da RP-DLLME para Fe.

Os métodos de RP-DLLME e quebra por emulsão, obtiveram concentração de Cu e Fe maior que o LOD nas amostras de óleo mineral queimado, e estes não apresentaram diferença estatística significativa entre as médias (*teste t*, nível de confiança 95%). As amostras de óleo mineral queimado, com preparo por MAWD, também apresentaram resultados quantitativos para Cu (1,03 $\mu\text{g g}^{-1}$), com diferença estatística extremamente significativa (*teste t*, nível de confiança 95%) com o resultado obtido por RP-DLLME e por quebra de emulsão. Vale ressaltar que o preparo por MAWD apresentou desvio padrão superior (0,05 para Cu por MAWD) aos outros métodos (0,0001 a 0,004 para Cu com preparo por RP-DLLME e 0,001 para Cu por quebra por emulsão), além do

preparo ser realizado com $n = 3$, enquanto que os outros métodos utilizaram $n = 5$, parâmetros levados em consideração no *test t*.

Apesar de resultados semelhantes para a determinação de Cu e Fe, nos três métodos de preparo de amostras há uma grande diferença entre os LODs e LOQs dos métodos analisados (Tabela 9). Isso pode ser explicado pelo uso de massa de amostra elevada para o RP-DLLME (10 g) e baixa diluição, se comparado com a massa usada na extração por quebra de emulsão (5 g), que utiliza metade da massa do método proposto neste estudo e à alta diluição (20 mL) realizada no preparo de amostras por MADW, uma vez que o método utilizou ácido concentrado, resultando em uma solução digerida ácida, que necessita de grandes diluições para a sua introdução no ICP-MS e MIP-OES, resultando em LODs e LOQs maiores. Os cálculos dos LODs e LOQs foram feitos com base na estimativa pelo desvio padrão do branco da amostra, com $n = 10$ para RP-DLLME, quebra de emulsão e MAWD. Os brancos foram aferidos a 2 mL.

Tabela 9. Limites de detecção e quantificação do método proposto e método de referência.

Analito	RP- DLLME ^a		MADW ^b		Quebra de emulsão ^a	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
	$\mu\text{g g}^{-1}$					
Cu	0,0020	0,0037	0,0455	0,1500	0,0177	0,0389
Fe	0,0074	0,0103	0,9091	3,0000	0,1123	0,1308

^a obtido por F AAS; ^b Fe obtido por MIP-OES e Cu obtido por ICP-MS.

Fonte: Autoria própria (2021)

Em geral a concentração de Fe foi maior que a de Cu em todas as amostras, exceto no óleo queimado onde a concentração de Cu (RP-DLLME: $0,7653 \mu\text{g g}^{-1}$; MAWD: $1,03 \mu\text{g g}^{-1}$ e quebra de emulsão: $0,7593 \mu\text{g g}^{-1}$) é quase duas vezes maior que a concentração de Fe (RP-DLLME: $0,3917 \mu\text{g g}^{-1}$; MAWD: $<3 \mu\text{g g}^{-1}$ e quebra de emulsão: $0,3885 \mu\text{g g}^{-1}$).

É importante ressaltar que quando o Cu está presente na fração solúvel do óleo há o aumento das perdas dielétricas, causadas por elementos portadores de carga. As perdas dielétricas acarretam no aumento do fator de dissipação dielétrica e a diminuição da tensão interfacial, resultando, como consequência, numa mudança negativa das características de isolamento do óleo (BRUZZONITI *et al.*, 2012).

Apesar da matriz estudada ser complexa a aplicação da RP-DLLME no preparo de amostras apresentou vantagens, se comparado com os preparos por quebra de emulsão e MAWD, como maior simplicidade, uso de poucos equipamentos e de baixo custo, rapidez, consumo de reagentes pouco concentrados e em volume reduzido, uso de elevada massa de amostra, menor geração de resíduos, elevada frequência analítica e melhores valores de LOD e LOQ, utilizando a técnica de determinação por F AAS, uma técnica mais robusta se comparada a determinação por ICP-MS e MIP-OES, mas que em conjunto com a RP-DLLME apresentou os melhores LODs e LOQs dentre os três métodos avaliados, sendo esta uma vantagem importante, pois garante ao método a determinação de baixos níveis de concentração com limites de quantificação estatisticamente seguros para a quantificação dos analitos próximos a esse nível.

Além do mais a determinação de elementos em baixas concentrações em matrizes complexas é um grande desafio, pois essas matrizes possuem um grande número de interferências devido ao alto teor de carbono presente em sua composição e as suas características físicas, como a viscosidade, dificultam a determinação direta. Por isso, o uso de uma técnica de determinação mais robusta e de menor custo, que envolve o preparo de amostras por um método simples, rápido, que pré-concentra os analitos e é de baixo custo é muito enriquecedor não só para a literatura, mas também para a indústria, que busca alternativas de metodologias simples, rápida e com resultados satisfatórios.

5.3 AVALIAÇÃO DA CONCORDÂNCIA DO MÉTODO RP-DLLME PROPOSTO COM OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA ANALÍTICA VERDE

Neste trabalho, foi estudado a RP-DLLME como método de preparo de amostras de óleo mineral isolante para posterior determinação de Cu e Fe por F AAS, ao final da otimização do método proposto, as condições foram validadas, de acordo com as especificações do INMETRO (2020), e então aplicou-se o método proposto em amostras de óleo mineral isolante em quatro estágios de uso e as condições foram comparadas com as usadas nos métodos de

referência (MAWD e extração por quebra de emulsão). A comparação geral entre o método proposto e os de referência é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10. Comparação entre o método proposto e o de referência para posterior determinação de Cu e Fe em óleo mineral isolante por F AAS.

Parâmetros	Métodos de preparo de amostras		
	RP-DLLME	MADW	Quebra por emulsão
Massa de amostra	10 g	0,3 g	5 g
Solução utilizada	0,3 mL de HNO ₃ 1 mol L ⁻¹	6,0 mL de HNO ₃ concentrado	0,3 mL de HNO ₃ concentrado
Temperatura	60 °C	250 °C	80 °C
Tempo de digestão/agitação	1 min	1 h e 20 min	16 min
Aferição final das soluções	3 mL	20 mL	3 mL
Frequência analítica, 1h	24 amostras	15 amostras	15 amostras
Fator de enriquecimento	14,3	-	7,14
Adequabilidade das soluções finais obtidas para a determinação por F AAS	Diluição das amostras devido ao volume necessário para injeção	Diluição das amostras devido a acidez residual	Diluição das amostras devido ao volume necessário para injeção

Fonte: Autoria própria (2021)

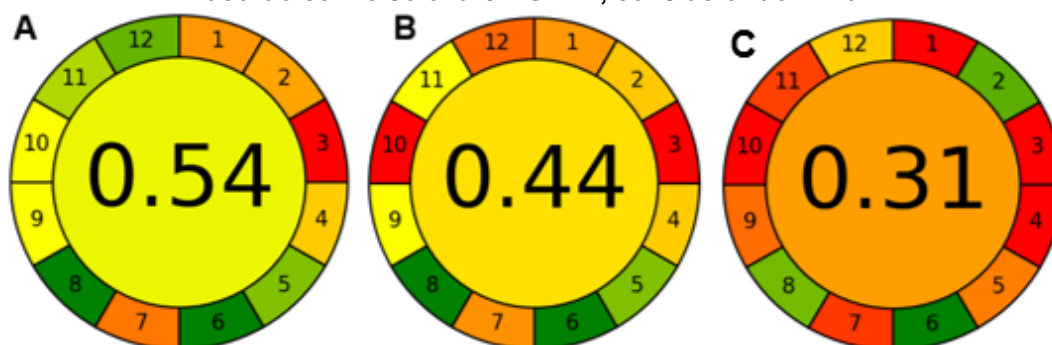
Os métodos de preparo por RP-DLLME e quebra de emulsão utilizam instrumentação simples e de baixo custo, com preparo simples, enquanto que o MADW necessita de equipamento específico para operar. Porém o método proposto ainda é rápido, utiliza baixo volume de ácido diluído (1 mol L⁻¹), consumo de reagentes reduzido, contribuindo para uma menor geração de resíduos e se enquadrando nos princípios da Química Analítica Verde, além de permitir o uso de elevada massa de amostra (10 g), proporcionando a obtenção de menores LODs e LOQs, quando comparado com o método de MADW que utilizou maior volume de ácido concentrado (6 mL por amostra) e maior tempo de preparo, já a quebra por emulsão utilizou menor massa de amostra (5 g), maior tempo de preparo e a utilização de ácido mais concentrado,. O método desenvolvido se apresentou adequado para posterior determinação de Cu e Fe

em amostras de óleo mineral isolante, conferindo um alto valor de enriquecimento dos analitos, calculado com base na massa de amostra (10 g) e no volume de extrato aquoso (700 μ L).

Os aspectos dos métodos de preparo de amostra podem ser avaliados quanto à adequabilidade aos doze princípios da química analítica verde. Para isso, realizou-se a avaliação do método proposto (RP-DLLME) e dos métodos de referência, MAWD e extração induzida por quebra de emulsão, com relação aos princípios da química analítica verde com base na métrica *Analytical GREENnes* (software AGREE) desenvolvido por PENA-PEREIRA *et al.* (2020).

Esta ferramenta analisa todos os processos que a amostra é submetida, desde a coleta até a determinação dos analitos, incluindo o preparo das amostras e a geração de resíduos. O software possui os dados de entrada (12 princípios da química analítica verde), e os dados informados a ele são convertidos em *scores*, em uma escala de 0 a 1, associada com cores que variam numa escala do vermelho (aspecto não verde), amarelo (aspecto com verdura média) e verde (aspecto verde). Como resultado, os dados de saída geram um gráfico em formato de círculo, onde o centro apresenta a pontuação geral e as laterais as pontuações específicas para cada aspecto informado. O resultado da aplicação da avaliação do nível de verdura do método de preparo proposto pode ser observado na Figura 16.

Figura 16. Análise da Química Analítica Verde aplicada ao método de preparo de amostra por (A) RP-DLLME, (B) extração induzida por quebra de emulsão, com determinação por F AAS e (C) MAWD e determinação por ICP-MS para Cu e por MIP-OES para Fe, de acordo com o software AGREE, considerando n = 3.



Fonte: Autoria própria (2021)

O método de preparo de amostra por RP-DLLME seguido da determinação por F AAS obteve uma pontuação geral de 0,54, de acordo com o

software AGREE, para o nível de veracidade de um método analítico de acordo com os doze princípios da química analítica verde (Figura 16A). Por outro lado, o método de extração por quebra de emulsão teve desempenho inferior, se comparado com o método proposto, com pontuação geral de 0,44 (Figura 16B), e método de prepara por MAWD apresentou a menor pontuação geral (0,31) dentre os três métodos avaliados (Figura 16C).

Ao analisar os scores dos doze princípios individualmente, o desempenho do método proposto variou de bom a excelente em cinco princípios e apenas os princípios 1, 2, 3, 7 apresentaram limitação a veracidade do método. Isso porque a química analítica verde prioriza a análise direta, tamanho mínimo de amostra e a forma de análise (seja *in-line*, *at-line*, *on-line* e *off-line*), requisitos não atendidos pela RP-DLLME com F AAS, pois a determinação de impurezas em matrizes complexas, a partir de técnicas espectrométricas, geralmente precisa do tratamento prévio da amostra, uma vez que o equipamento exige a introdução na forma de solução ou suspensão e, uso de massa de amostra elevada é uma característica da RP-DLLME que garante ao método a obtenção de LODs e LOQs menores, vantagem importante na determinação de elementos traço (KALSCHNE *et al.*, 2020; BARIN *et al.*, 2016).

É importante salientar que implementação dos princípios da química analítica verde deve ser contrabalaneada com a funcionalidade do método, com base na eficiência analítica expressa pelos critérios de validação (sensibilidade, exatidão e precisão). A eficácia de um procedimento de preparo é essencial para a determinação elementar precisa em matrizes complexas (PINHEIRO *et al.*, 2021). Por isso, o procedimento não deve ser caracterizado apenas pela compatibilidade ambiental, mas também pela sensibilidade relativamente alta, simplicidade, economia de tempo e análise de baixo custo, como a aplicação da RP-DLLME apresentou neste estudo.

O método de referência (Figura 16B) apresentou desempenho excelente apenas nos princípios 6 e 8, referentes a evitar procedimentos de derivatização e com relação ao número de amostras analisadas em 1 h. Além disso, o princípio 5 apresentou bom desempenho quanto ao nível de automação e miniaturização. Em contrapartida, a pontuação para os demais princípios variou de amarelo a vermelho por ser um método que requer várias etapas durante o preparo, não

utiliza reagentes de fontes renováveis e utiliza ácido concentrado que apresenta riscos de segurança e contribui para maior geração de resíduos.

A utilização da MAWD para preparo de amostras seguido de determinação por ICP-MS ou MIP-OES (Figura 16C), apresentou desempenho de bom a excelente para apenas três princípios (2, 6 e 8), a maioria dos princípios apresentou baixo desempenho, por ser um método não miniaturizado, que requer diversas etapas durante o preparo das amostras, consome mais energia e utilizou ácido concentrado e em grande volume, gerando maior quantidade de resíduos e com maior toxicidade.

Resultados semelhantes foram encontrados por Andriolli (2021), ao propor o uso da RP-DLLME no preparo de amostras de excipientes farmacêuticos e o uso da MAWD como método de referência, com posterior determinação de AS, Cd, Hg, Pb, Co, Ni e V por ICP-MS. A pontuação obtida nesse estudo foi de 0,52 para RP-DLLME e de 0,35 para MAWD, com desempenho semelhante para a maioria dos princípios, se analisados individualmente, reforçando a aplicação dos princípios da química analítica verde no preparo de amostras de diferentes matrizes por RP-DLLME.

Os métodos da RP-DLLME e quebra por emulsão tiveram resultados semelhantes com relação ao tratamento prévio das amostras, análise *off-line*, quantidade de etapas do procedimento e o consumo de energia, porém o método proposto apresentou outras vantagens. De forma geral, não foi utilizado ácido concentrado, logo a geração de resíduos foi reduzida e o risco ao operador foi minimizado. Dessa forma, o método proposto pode ser considerado como alternativa para cumprir os princípios da química analítica verde na determinação de metais em óleo mineral isolante.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo, um novo método de preparo de amostra de óleo mineral isolante foi otimizado utilizando a RP-DLLME para posterior determinação de Cu e Fe por F AAS. A otimização do método proporcionou a análise de amostras de óleo mineral isolante utilizado em transformadores de alta potência e a determinação quantitativa desses metais em nível traço.

O método de microextração desenvolvido com base no RP-DLLME apresentou dados quantitativos eficientes, com alto nível de recuperação (98 a 106%) e RSD menor que 3% para Cu e menor que 7% para Fe, demonstrando a aplicabilidade do método desenvolvido. Além disso o método proposto apresentou linearidade aceitável ($R^2 > 0,09994$), alta seletividade quanto os analitos de interesse, e LOD e LOQ de 0,0020 e 0,0037 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cu e de 0,0074 e 0,0103 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Fe, respectivamente, determinados por F AAS, viabilizando a determinação dos analitos de interesse em baixas concentrações. Todos os parâmetros validados se mostraram adequados de acordo com as especificações do INMETRO (2020).

O método também proporcionou simplicidade no preparo, rapidez na execução e permitiu o uso de pequenos volumes de ácido diluído (300 μL a 1 mol L^{-1}).

Com a aplicação do método proposto a concentração obtida de Cu e Fe para o óleo mineral queimado foi de 0,7653 e 0,3917 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Já no método de preparo por quebra de emulsão obteve 0,7593 $\mu\text{g g}^{-1}$, para Cu e 0,3885 $\mu\text{g g}^{-1}$, para Fe na mesma amostra, as médias não apresentaram diferenças estáticas para ambos os analitos (*teste t*, nível de confiança 95%). Por outro lado, o preparo por MAWD apresentou maior concentração de Cu no óleo queimado (1,03 $\mu\text{g g}^{-1}$), mas os altos LODs e LOQs não permitiram a determinação do Fe nesta amostra, e nos demais estágios de uso do óleo mineral isolante não foi possível quantificar nenhum dos analitos, mesmo com determinação realizada por ICP-MS e MIP-OES. O tempo de análise, em média, foi de 37 minutos para o preparo e determinação de uma amostra por RP-DLLME, já o tempo de análise do preparo de amostra por quebra de emulsão foi em média de 45 minutos, devido ao maior tempo de agitação para formar a

emulsão e de aquecimento para a quebra da emulsão. O tempo de análise com preparo de amostra por MAWD foi em média de 1 hora e 30 min, devido ao tempo necessário para a digestão (sem considerar a pré-digestão). A RP-DLLME utiliza HNO_3 a 1 mol L^{-1} para o seu preparo, enquanto que o método de quebra por emulsão utiliza HNO_3 concentrado, assim como o MAWD que além disso utilizou alto volume (6 mL), resultando na geração de resíduos ambientalmente mais hostis. Desta forma, o RP-DLLME pode ser considerado um método viável para o preparo de amostras de óleo mineral isolante para a determinação de Cu e Fe por F AAS.

Portanto, o método proposto atende aos princípios da química analítica verde ao minimizar o uso de substâncias químicas e utilizar baixas concentrações de reagentes, garantindo menor geração de resíduos perigosos nas etapas de análise química e maior segurança aos operadores, sendo esses os principais alvos da química analítica verde.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Relatório Técnico nº 2/2016/SBQ/CPT – DF: Panorama dos óleos básicos no Brasil**. 2016.

ALTUNAY, N.; ELIK, A.; GURKAN, R. Innovative and practical deep eutectic solvent based vortex assisted microextraction procedure for separation and preconcentration of low levels of arsenic and antimony from sample matrix prior to analysis by hydride Generation-atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 293, p. 378-386, 2019.

ALTUNAY, N.; KATIN, K. P. Ultrasonic-assisted supramolecular solvent liquid-liquid microextraction for determination of manganese and zinc at trace levels in vegetables: Experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7151: Determination of Elements in Insulating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)**. West Conshohocken – PA, 2015.

ANASTAS, P. T. Green Chemistry and the Role of Analytical Methodology Development. **Analytical Chemistry**, p. 167-175, 1999.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 301-312, 2009.

ANASTAS, P.; WARNER, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. **Chemical Reviews**, v. 107, 2007.

ANASTAS, P. T.; WILLIAMSON, T. C. **Green Chemistry: Redesigning Chemistry for the Environment**. American Chemical Series Books, Washington – DC, p. 1-20, 1996.

ANDRIOLLI, C. R. **Desenvolvimento de método utilizando a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para a determinação de As, Cd, Hg, Pb, Co, Ni e V em excipientes farmacêuticos oleosos.**, 2021. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2021.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of AOAC International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)**. Gaithersburg: AOAC International, 2016.

ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; ESTEVE-TURRILLAS, F. A.; GUARDIA, M. Green extraction techniques in green analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.116, p. 248-253, 2019.

ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 2-8, 2015.

ARSANO, R.; PAGE, S. A. Reducing Environmental Impact and Improving Safety and Performance of Power Transformers with Natural Ester Dielectric Insulating Fluids. **IEEE**, v. 50, p. 134-141, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10576: Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção**. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

AZLI, S. A.; RAHIMAN, M. H. F.; YUSOFF, Z. M.; RAZALI, N. F.; WAHID, S. S. A.; RAMLI, M. S. A Review on Alternative Oils as Dielectric Insulating Fluids on Power Transformer. **IEEE**, p. 198-201, 2019.

BARELA, P. S.; SILVA, N. A.; PEREIRA, J. S. F.; MARQUES, J. C.; RODRIGUES, L. F.; MORAES, D. P. Microwave-assisted digestion using diluted nitric acid for further trace elements determination in biodiesel by SF-ICP-MS. **Fuel**, v. 204, p. 85-90, 2017.

BARIN, J. S.; MELLO, P. A.; MESKO, M. F.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. M. M. Determination of elemental impurities in pharmaceutical products and related matrices by ICP-based methods: a review. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 408, n. 17, p. 4547-4566, 2016.

BARTNIKAS, R. **Engineering Dielectrics: Electrical Insulating Liquids**, vol. III. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1994.

BRUZZONITI, M. C.; CARLO, R. M.; SARZANINI, C.; MAINA, R.; TUMIATTI, V. Determination of copper in liquid and solid insulation for large electrical equipment by ICP-OES. Application to copper contamination assessment in power transformers. **Talanta**, v. 99, p. 703-711, 2012.

CABALLERO, M. P. G.; VALENZUELA, M. I. A.; DÍAZ, T. G. New reversed phase dispersive liquid-liquid microextraction method for the determination of phenolic compounds in virgin olive oil by rapid resolution liquid chromatography with ultraviolet-visible and spectrometry detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1313, p. 291-301, 2013.

CALDAS, L. F. S.; PAULA, C. E. R.; BRUM, D. M.; LEPRI, F. G.; CASSELLA, R. J. Evaluation of different method for copper determination in insulating oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Química Nova**, vol. 37, n. 5. p. 776-782, 2014.

CALDAS, L. F. S.; PAULA, C. E. R.; BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J. Application of a four-variables Doehlert design for the multivariate optimization of copper determination in petroleum-derived insulating oils by GF AAS employing the dilute-and-shot approach. **Fuel**, v. 105, p. 503-511, 2013.

CAMPILLO, N.; VIÑAS, P.; SANDREJOVÁ, J.; ANDRUCH, V. Ten years of dispersive liquid-liquid microextraction and derived techniques. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 52, p. 267-415, 2017.

CARLO, R. M.; SARZANINI, C.; BRUZZONITI, M. C.; MAINA, R.; TUMIATTI, R. M. Copper-in-oil Dissolution and Copper-on-paper Deposition Behavior of Mineral Insulating Oils. **IEEE**, v. 21, p. 666-673, 2014.

CARRAZ, F.; RAIN, P.; TOBAZEON, R. Particle-initiated breakdown in a quasi-uniform field in transformer oil. **IEEE**, v. 2, p. 1052-1063, 1995.

CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; DE PAULA, C. E. R.; LIMA, C. F. Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 1704-1711, 2010.

CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; ROBAINA, N. F.; LIMA, C. F. Extraction induced by emulsion breaking: A model study on metal extraction from mineral oil. **Fuel**, v. 215, p. 592-600, 2018.

COBEI – **Comitê Brasileiro de Eletricidade. Curso de Isolantes Líquidos para Fins Elétricos**, 1982.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 362, de 23 junho de 2005**. Ministério do Meio Ambiente.

DASGUPTA, I. **Power Transformers Quality Assurance. Daryaganj. New Age International**, 2009.

DE CARLO, R. M.; BRUZZONITI, M. C.; SARZANINI, C.; MAINA, R.; TUMIATTI, V. Copper contaminated insulating mineral oils-testing and investigations. **IEEE**, v. 20, p. 557-563, 2013.

DOS ANJOS, S. L.; ALVES, J. C.; SOARES, S. A.; ARAUJO, R. G. O.; OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; FERREIRA, S. L. C. Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. **Talanta**, v. 178, p. 842-846, 2018.

EBDON, L.; EVANS, E. H. **An introduction to analytical atomic Spectrometry**. Wiley, 1998.

ELIK, A.; ALTUNAY, N.; GURKAN, R. Microextraction and preconcentration of Mn and Cd from vegetables, grains and nuts prior to their determination by flame

atomic absorption spectrometry using room temperature ionic liquid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 247, p. 262-268, 2017.

FERNÁNDEZ, E.; VIDAL, L.; CANALS, A. Rapid determination of hydrophilic phenols in olive oil by vortex-assisted reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction and screen-printed carbon electrodes. **Talanta**, v. 181, p. 44-51, 2018.

FORMARIZ, T.P. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 3, 2005.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIESNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p.78-84, 2013.

GUARDIA, M.; ARMENTA, S. **Green Analytical Chemistry: Theory and Practice**. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2012.

GURKAN, R.; ALTUNAY, N.; YILDIRM, E. Combination of Ultrasonic-Assisted Cloud Point Extraction with Flame AAS for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Silver and Cadmium in Dried Nut and Vegetable Samples. **Food Analytical Methods**, v. 9, p. 3218-3229, 2016.

HASHEMI, P.; RAEISI, F.; GHIASVAND, A. R.; RAHIMI, A. Reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction with central composite design optimization for preconcentration an HPLC determination of oleuropein. **Talanta**, v. 80, p. 1926-1931, 2010.

HASHEMI, P.; SERENJEH, F. N.; GHIASVAND, A. R. Reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction with multivariate optimization for sensitive HPLC determination of Tyrosol and Hydroxytyrosol in olive oil. **Analytical Sciences**, v. 27, p. 943-947, 2011.

HERRERA-HERRERA, A. V.; ASENSIO-RAMOS, M.; HERNÁNDEZ-BORGES, J. RODRÍGUEZ-DELGADO, M. A. Dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organic analytes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 728-751, 2010.

HIND, A. **An Introduction to Optical Spectroscopy: Atomic spectroscopy**. 2011. Disponível em:<
https://www.agilent.com/labs/features/2011_101_spectroscopy.html>. Acesso em: 05 jul. 2020.

INMETRO. **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos – DOQ-CGCRE-008**, revisão 09, junho 2020.

JALBERT, J.; DUCHESNE, S.; RODRIGUES-CELIS, E.; TÉTREAU, P.; COLLIN, P. Robust and sensitive analysis of methanol and ethanol from cellulose degradation in mineral oils. **Journal of Chromatography A**, v. 1256, p. 240-245, 2012.

JAVADI, T.; FARAJMAND, B.; YAFTIAN, M. R.; ZAMANI, A. Homogenizer assisted dispersive liquid-phase microextraction for the extraction-enrichment of phenols from aqueous samples and determination by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1614, 2020.

KAANAGBARA, L.; INYANG, H. I.; WU, J.; HILGER, H. Aromatic and aliphatic hydrocarbon balance in electric transformer oils. **Fuel**, v. 89, p. 3114-3118, 2010.

KALSCHNE, D. L.; CANAN, C.; BARIN, J. S.; PICOLOTO, R. S.; LEITE, O. D.; FLORES, E. L. M. Reversed-Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (RP-DLLME) as a Green Sample Preparation Method for Multielement Determination in Fish Oil by ICP-OES. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 230-237, 2019.

KALSCHNE, D. L.; CANAN, C.; BEATO, M. O.; LEITE, O. D.; FLORES, E. L. M. A new and feasible analytical method using reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) for further determination of Nickel in Hydrogenated vegetable fat. **Talanta**, v. 208, 2020.

KARADAS, C.; KARA, D. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 220, p. 242-248, 2017.

KAWARAI, H.; FUJITA, Y.; TANIMURA, J.; TOYAMA, S.; YAMADA, N.; NAGAO, E.; HOSOKAWA, N. Role of dissolved copper and oxygen on copper sulfide generation in insulating oil. **IEEE**, v. 16, p. 1430-1435, 2009.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. 2 ed. Editora SBQ, São Paulo, p. 301-359, 2019.

KULKARNI, S. V.; KHAPARDE, S. A. **Transformer Engineering – Design, Technology and Diagnostics**. 2 ed. New York. CRC Press, 2013.

LEONG, Y. S.; KER, P. J.; JAMALUDIN, M. Z.; NOMANBHAY, S. M.; ISMAIL, A. ABDULLAH, F.; LOOE, H. M.; SHUKRI, C. N. S. M. New near-infrared absorbance peak for inhibitor content detection in transformer insulating oil. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 266, p. 577-582, 2018.

LI, J.; HU, Q.; ZHAO, X.; YAO, Y. Partial-discharge characteristics of free spherical conducting particles under AC condition in transformer oils. **IEEE**, v. 26, p. 538-546, 2011.

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

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

LORD, C. J. Determination of Trace Metals in Crude Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microemulsion Sample Introduction. **Analytical Chemistry**, v. 15, p. 1594-1599, 1991.

LOURENÇO, E. C.; EYNG, E.; BITTENCOURT, P. R. S.; DUARTE, F. A.; PICOLOTO, R. S.; FLORES, E. L. M. A simple, rapid and low cost reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel. **Talanta**, v. 199, p. 1-7, 2019.

MACIEL, J. V. **Desenvolvimento de método para determinação de ferro e cobre em vinho por espectrometria empregando DLLME**. 2013. Dissertação de Mestrado, Programa de pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – RS.

MALAQUIAS, P. E.; PISSOLATO, J.; CARRIEL, L. P.; BASSETO, A.; MARQUES, M.; GALDEANO, C. A. Assessment of insulating kraft paper aged with service-aged insulating mineral oils in accelerated laboratory aging experiments. **IEEE**, v. 33, p. 33-45, 2017.

MANEEROT, S.; PATTANADECH, N. Effect of Contaminant on Breakdown Characteristics of Mineral Oil and Palm Oil. **IEEE**, 2018.

MEHTA, D. M.; KUNDU, P.; CHOWDHURY, A.; LAKHIANI, V. K.; JALA, A. S. A review on critical evaluation of natural ester vis-à-vis mineral oil insulating liquid for use in transformers: Part 1, **IEEE**, v. 23, p. 873-880, 2016.

MILASCH, M. **Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante**. 1ª Edição, 11ª reimpressão. Florianópolis – SC, Brasil. Editora Edgard Blucher Ltda. 2018.

MIRALLES, P.; CHISVERT, A.; ALONSO, M. J.; HERNANDORENA, S.; SALVADOR, A. Determination of free formaldehyde in cosmetics containing formaldehyde-releasing preservatives by reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography either post-column derivatization. **Journal of Chromatography A**, v. 1543, p. 34-39, 2018.

MULLER, A. L. H.; OLIVEIRA, J. S. S.; MELLO, P. A.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Study and determination of elemental impurities by ICP-MS in active pharmaceutical ingredients using single reaction chamber digestion in compliance with USP requirements. **Talanta**, v. 136, p. 161-169, 2015.

MYERS, S. S.; KELLY, J. J.; PARRISH, R. H. **A Guide to Transformer Maintenance**. Transformer Maintenance Institute, Division. Ohio, EUA, 1981.

National Environmental Methods Index – NEMI, 2002. Disponível em: <https://www.nemi.gov/home/>. Acesso em: 20 jun. 2021.

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 2, 2003.

OZZEYBEK, G.; SAHIN, I.; ERARPAT, S.; BAKIRDERE, S. Reverse phase dispersive liquid-liquid microextraction coupled to statted quartz tube flame atomic absorption spectrometry as a new analytical strategy for trace determination of cadmium in fish and olive oil samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 90, 2020.

PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. AGREE – Analytical GREEnnes Metric Approach and Software. *Analytical Chemistry*, v. 92, n. 14, p. 10076-10082, 2020.

PEREIRA, J. S. F.; MORAES, D. P.; ANTES, F. G.; DIEHL, L. O.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; FONSECA, T. C. O.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 4-11, 2010.

PINHEIRO, F. C.; AGUIRRE, M. Á.; NÓBREGA, J. A.; GONZÁLES-GALLARDO, N.; ROMÓN, D. J.; CANALS, A. Adispersive liquid-liquid microextraction based

on deep eutectic solvent for elemental impurities determination in oral and parental drugs by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytical Chimica Acta**, 2021.

RAO, U. M.; SOOD, Y. R.; JARIAL, R. K. Performance analysis of alternate liquid dielectrics for power transformers. **IEEE**, v. 23, p. 2475-2484, 2016.

RAOF, N. A.; YUNUS, R.; RASHID, U., AZIS, N. YAAKUB, Z. Effects of palm-based trimethylolpropane ester/mineral oil blending on dielectric properties and oxidative stability of transformer insulating liquid. **IEEE**, v. 26, p. 1771-1778, 2019.

REYES, M. N.; CAMPOS, R. C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers. **Spectrochemical Acta Part B**, v. 60, p. 615-624, 2005.

REZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M.; AGHAEI, E.; AHMADI, F.; BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, p. 1-9, 2006.

ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A.; KAMOGAWA, M. Y. **Fundamentos no Preparo de Amostras: Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. Editora SBQ, São Paulo, p. 35-54, 2016.

RODRIGUEZ, D. M.; AGUILAR, F. J. A.; WROBEL, K.; WROBEL, K. Spectrophotometric assay for copper and iron in transformer oil using partial least squares regression (PLS2). **IEEE**, v. 13, p. 1272-1277, 2006.

ROUSE, T. O. Mineral insulating oil in transformers. **IEEE**, v.14, p. 6-16, 1998.

RUTKOWSKA, M. PLOTKA-WASYLKA, J.; SAJID, M.; ANDRUCH, V. Liquid-phase microextraction: A review of reviews. **Microchemical Journal**, v. 149, 2019.

RYKOWSKA, I.; ZIEMBLINSKA, J.; NOWAK, I. Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 319-339, 2018.

SERESHTI, H.; KHORRAM, P.; NOURI, N. Recent trends in replacement of disperser solvent in dispersive liquid-liquid microextraction methods. **Separation & Purification Reviews**, v. 48, p. 159-178, 2019.

SILVA, K. R. N.; GRECO, A. S.; CORAZZA, M. Z.; RAPOSO, J. L. JR. Feasibility of dispersive liquid-liquid microextraction to determine Ca, Mg, K and Na in biodiesel by atomic spectrometry. **Analytical Methods**, v. 26, 2018.

SHISHOV, A.; TRUFANOV, I.; NECHAEVA, D.; BULATOV, A. A reversed-phase air-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with colorimetric paper-based analytical device for the determination of glycerol, calcium and magnesium in biodiesel samples. **Microchemical Journal**, v. 150, 2019.

SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2009.

STEWART, I. I.; OLESIK, J. W. The effect of nitric acid concentration and nebulizer gas flow rates on aerosol properties and transport rates in inductively coupled plasma sample introduction. **Journal Anal At. Spectrom.**, v. 13, p. 1313-1320, 1998.

TANG, J.; MA, S.; ZHANG, X.; ZHANG, M.; LIU, Z.; LI, X.; ZENG, F. Investigation of partial discharge between moving charged metal particles and electrodes in insulating oil under flow state and AC condition. **IEEE**, v. 23, p. 1099-1105, 2016.

TASLAK, E.; ARIKAN, O.; KUMRU, C. F. Analyses of the insulating characteristics of mineral oil at operating conditions. **Elect Eng.** **100**, p 321-331, 2018.

TOBAZÉON, R. Electrohydrodynamic behavior of single spherical or cylindrical conducting particles in an insulating liquid subjected to a uniform DC field. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 29, p. 2595-2608, 1996.

VALASQUES, G. S.; SANTOS, A. M. P.; SOUZA, V. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; ALVES, J. P. S.; SANTOS, M. J.; SANTOS, W. P. C.; BEZERRA, M. A. Multivariate optimization for the determination of cadmium and lead in crude palm oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion breaking. **Microchemical Journal**, v. 153, 2020.

VIEIRA, M. A.; OLIVEIRA, L. C. C.; GONÇALVES, R. A.; SOUZA, V.; CAMPOS, R. C. Determination of As in Vegetable Oil and Biodiesel by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Energy Fuels**, v. 23, p. 5942-5946, 2009.

WANG, L.; TANG, C.; ZHOU, S.; WANG, Q.; LIU, X. A novel method for the deterioration state evaluation of mineral insulating oil by THz Time-Domain Spectroscopy. **IEEE**, v. 7, p. 71167-71173, 2019.

WANG, K.; WANG, F.; LI, J.; ZHAO, Q.; ZHANG, T. Effect of metal particles on the electrical properties of mineral and natural ester oils. **IEEE**, v. 25, p. 1621-1627, 2018.

WANG, Y. Y.; LI, Y. L.; WEI, C.; ZHANG, J.; LI, X. Copper particle effect on the breakdown strength of insulating oil at combined AC and DC voltage. **Journal Electrical Engineering Technology**., v. 12, p. 865-873, 2017.

XIE, Q.; SUN, D.; XIA, M.; JIA, L.; LU, H.; SHI, H.; HOU, B.; LI, D. Phase transfer catalyst-assisted reversed- phase dispersive liquid-liquid microextraction for the rapid determination of organic acids in Fischer-Tropsch oil products. **Fuel**, v. 275, 2020.

XU, L.; MIAO, X.; LI, H.; LIANG, J.; YANG, Z. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet for determination of organochlorine compounds in sediment. **Microchemical Journal**, v. 150, 2019.

YANG, M.; HU, L. Intelligent fault types diagnostic system for dissolved gas analysis of oil-immersed power transformer. **IEEE**, v. 20, p. 2317-2324, 2013.

YANG, W.; CASEY, J. F.; GAO, Y. A new sample preparation method for crude or fuel oils by mineralization utilizing single reaction chamber microwave for broader multi-element analysis by ICP techniques. **Fuel**, v. 206, p. 64-79, 2017.

ZGOLA-GRZESKOWIAK, A.; GRZESKOWIAK, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, p. 1382-1399, 2011.

ZUBIATE, P.; CORRES, J. M.; ZAMARREÑO, C. R.; MATIAS, I. R.; ARREGUI, F. J. Fabrication of Optical Fiber Sensors for Measuring Ageing Transformer Oil in Wavelength. **IEEE**, v. 16, p. 4798-4802, 2016