

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

IAN BOCHARD TASISTRO

**MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE
REVERSA PARA DETERMINAÇÃO Fe E Cu EM ÓLEO VEGETAL
ISOLANTE**

**MEDIANEIRA
2022**

IAN BOCHARD TASISTRO

**MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE
REVERSA PARA DETERMINAÇÃO Fe E Cu EM ÓLEO VEGETAL
ISOLANTE**

**Reverse-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the
determination of Fe and Cu in isolating vegetable oil**

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

Orientadora: Profa. Dra. Rochele Sogari Picoloto

Coorientador: Prof. Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores

MEDIANEIRA

2022



[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**



IAN BOCHARD TASISTRO

MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE REVERSA PARA DETERMINAÇÃO FE E CU EM ÓLEO VEGETAL ISOLANTE

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: 01 de Agosto de 2022

Dra. Rochele Sogari Picoloto, Doutorado - Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

Dra. Alessandra Schneider Henn, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

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

Dra. Jussiane Souza Da Silva, Doutorado - Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 04/08/2022.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira.

À Profa. Dra. Rochele Sogari Picoloto pela orientação, ajuda e aprendizado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores pelo suporte e orientações nas atividades diárias no laboratório.

Aos professores Dra. Daneysa Lahis Kalschne e Dr. Alex Sanches Torquato pela participação na banca de qualificação e valiosas contribuições.

As professoras Dra. Alessandra Schneider Henn e Jussiane Souza Da Silva por terem aceitado participar da banca de defesa.

As colegas de laboratório Jessica, Leandra e o Prof. Dr. Oldair Donizette Leite pela disponibilidade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores e colegas do PPGTAMB pelos aprendizados compartilhados.

À minha mãe e Aldo pelo suporte, apoio e carinho constante durante estes anos.

À minha namorada Aline pela companhia, compreensão e amor que me ajudaram a realizar este trabalho.

À minha família pelo apoio mesmo estando longe.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior – Brasil (CAPES) pelo financiamento – Código de Financiamento 001 (Bolsa Demanda Social – Processo 88887.601408/2021-00) que possibilitou a realização deste trabalho.

RESUMO

A substituição do uso dos óleos minerais produzidos a partir do petróleo pelos óleos vegetais, como óleos lubrificantes e isolantes, é uma grande oportunidade de redução das emissões de poluentes à atmosfera. Além disso, devido aos óleos vegetais serem biodegradáveis, esses representam um menor impacto ambiental. Os óleos vegetais são compostos por triglicerídeos (ou triacilgliceróis), que são ésteres de ácidos graxos com glicerol e possuem diversas qualidades para a sua utilização como lubrificantes e isolantes, como :a baixa volatilidade, pouca variação da viscosidade com trocas de temperatura e maior solubilidade para aditivos comparado às bases minerais. A presença de metais como Fe e Cu mesmo em baixas concentrações (mg kg^{-1}), nos óleos isolantes pode reduzir a tensão de ruptura e acelerar a oxidação dos óleos isolantes, por isto, métodos com baixos limites de quantificação são necessários. No presente trabalho, foi empregado o método de microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) como preparo de amostras para extração e pré-concentração de Fe e Cu em óleo isolante vegetal, como alternativa verde a metodologia proposta pela ASTM D7151-15. A determinação dos analitos foi feita por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) com calibração externa. Para a otimização do método foram avaliados alguns parâmetros, como: massa de amostra, tipo de solvente extrator, tipo de solvente dispersor, concentração do solvente extrator, proporção dos solventes dispersor:extrator, temperatura e tempo de centrifugação. Para os experimentos foram feitos ensaios em triplicata para amostras de óleo puro e óleo com a adição de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ de Fe e Cu, usando uma solução padrão em meio orgânico. Os limites de quantificação (LD) obtidos foram de $0,019 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Cu e $0,035 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Fe, com recuperações de 105% para Cu e 100% para Fe. Os resultados obtidos com o método proposto (RP-DLLME e F AAS) foram comparados com os resultados obtidos por F AAS após a extração induzida por quebra de emulsão (EIQE) e não houve diferença estatística (teste de Tukey-Kramer 95% de confiança) entre os resultados. O método proposto foi aplicado em 5 amostras do óleo vegetal isolante em 5 estados de uso. Por último realizou-se um estudo da concordância do método proposto em relação aos 12 princípios da química verde mediante o software AGREE. A RP-DLLME destacou-se pelo seu baixo custo, simplicidade, elevada frequência analítica e baixos limites de quantificação, além de se enquadrar nos princípios da Química Verde com baixo consumo de reagentes, menor geração de resíduos e com a possibilidade de utilizar $200 \mu\text{L}$ de ácido diluído como solvente extrator.

Palavras-chave: óleo vegetal isolante, preparo de amostras, metais, RP-DLLME, espectrometria de absorção atômica.

ABSTRACT

The substitution of mineral bases produced from petroleum by vegetable bases in lubricating and insulating oils, it is a great opportunity to reduce the emission of pollutants into the atmosphere. In addition, because vegetable oils are biodegradable, they have a lower environmental impact. Vegetable oils are mainly composed of triglycerides (or triacylglycerols), which are esters of fatty acids with glycerol and have several qualities for their use as lubricants and insulators, such as: low volatility, little change in viscosity with temperature changes, and greater solubility for additives than mineral bases. The presence of metals such as Fe and Cu even at low concentrations (mg kg^{-1}) in insulating oils can reduce the breakdown voltage and accelerate the oxidation of insulating oils, so methods with low limits of quantification are required. In the present work, the reverse phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) method was used as a sample preparation for extraction and preconcentration of Fe and Cu in vegetable insulating oil, as a green alternative to the methodology proposed by ASTM D7151-15. For the determination of the analytes, flame atomic absorption spectrometry (F AAS) with external calibration was employed. For the method optimization some parameters were evaluated, such as: sample mass, extracting solvent type, dispersing solvent type, extracting solvent concentration, dispersing:extracting solvent ratio, temperature and centrifugation time. For the experiments, assays were performed in triplicate for pure oil samples and oil with the addition of $1 \mu\text{g g}^{-1}$ of Fe and Cu, using a standard solution in organic medium. The limits of quantification (LOD) obtained were $0.019 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cu and $0.035 \mu\text{g g}^{-1}$ for Fe, with recoveries of 105% for Cu and 100% for Fe. The results obtained with the proposed method (RP- DLLME and F AAS) were compared with the results obtained by F AAS after the extraction induced by emulsion breakage (EIQE) and there was no statistical difference (Tukey-Kramer test 95% confidence) between the results. The proposed methodology was applied to 5 samples of the insulating vegetable oil in 5 states of use. Finally, a study of the concordance of the proposed method with the 12 principles of green chemistry was performed using the AGREE software. The RP-DLLME stood out for its low cost, simplicity, high analytical frequency and low limits of quantification, besides fitting in with the principles of Green Chemistry with low reagent consumption, less waste generation and with the possibility of using $200 \mu\text{L}$ of diluted acid as extracting solvent.

Key-words: insulating vegetable oil, sample preparation, metals, RP-DLLME, atomic absorption spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do triglicerídeo.....	18
Figura 2. Microextração líquido-líquido em fase reversa.....	26
Figura 3. Número de publicações por ano de artigos sobre RP-DLLME.....	28
Figura 4. Esquema do F AAS.....	33
Figura 5. Efeito do tipo de solvente dispersor sobre a extração e pré-concentração de Fe e Cu	44
Figura 6. Efeito da massa da amostra sobre a extração e pré-concentração de Fe e Cu.	45
Figura 7. Efeito da proporção dispersor/extrator sobre a extração e pré-concentração de Fe e Cu.	47
Figura 8. Efeito da concentração do solvente extrator na extração e pré-concentração de Fe e Cu.	50
Figura 9. Efeito do volume da mistura dispersora/extratora na extração e pré-concentração de Fe e Cu.	52
Figura 10. Efeito da temperatura do banho na extração e pré-concentração de Fe e Cu.	53
Figura 11. Efeito do tempo de centrifugação na extração e pré-concentração de Fe e Cu.....	55
Figura 12. Desenho esquemático da EIQE (1) e RP-DLLME (2).	62
Figura 13. Características dos métodos RP-DLLME(A), EIEB (B) e ASTM D7151-15(C) de acordo com o software AGREE.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos óleos minerais lubrificantes.....	17
Tabela 2. Composição de ácidos graxos (%) em óleos vegetais	19
Tabela 3. Lista de artigos sobre RP-DLLME	29
Tabela 4. 12 Princípios da Química Analítica Verde (GAC).....	34
Tabela 5. Parâmetros instrumentais para determinação por F AAS	37
Tabela 6. Principais parâmetros em estudos com a RP-DLLME para amostras similares	42
Tabela 7. Teste de Tukey-Kramer 95 % de confiança para os valores de recuperação do Fe nos experimentos referentes as proporções dos solventes dispersor (N-propano) e extrator (HCl).....	48
Tabela 8. Teste de Tukey-Kramer 95 % de confiança para os valores de Recuperação do Cu e Fe nos ensaios referentes à concentração do solvente extrator.....	50
Tabela 9. Teste de Tukey-Kramer 95 % de confiança para os valores de Recuperação de Cu e Fe nos ensaios referentes ao volume da mistura dos solventes dispersor e extrator	53
Tabela 10. Teste de Tukey-Kramer 95 % de confiança para os valores de Recuperação do Cu nos ensaios referentes à temperatura de aquecimento	54
Tabela 11. Teste de Tukey-Kramer 95 % de confiança para os valores de Recuperação do Cu nos ensaios referentes a temperatura de aquecimento	55
Tabela 12. Resultados das otimizações para o preparo de amostras por RP-DLLME para posterior determinação de Fe e Cu em óleo vegetal isolante.	56
Tabela 13. Parâmetros da linearidade para Cu e Fe.....	57
Tabela 14. Resultados de LD e LQ para o método proposto.	58
Tabela 15. Recuperação de Fe e Cu em 3 níveis de concentração.....	58
Tabela 16. Comparação RP-DLLME e EIQE para 5 amostras de óleo vegetal isolante	60
Tabela 17. Comparação dos resultados de LD e LQ	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS - Espectrometria de absorção atômica, do Inglês *atomic absorption spectrometry*
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- CVG - Geração de vapor frio
- DLLME - Microextração Líquido-Líquido Dispersiva, do Inglês *dispersive liquid-liquid microextraction*
- EIQE - Extração induzida por quebra de emulsão
- ETAAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
- F AAS - Espectrometria de absorção atômica com chama, do Inglês *flame atomic absorption spectrometry*
- GAC - Química Analítica Verde, do Inglês *Green Analytical Chemistry*
- GFAAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
- HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês *high performance liquid chromatography*
- HPLC-DAD - Cromatografia Líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos
- IC-CD – Cromatografia iônica com detector de condutividade
- ICP-AES - Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado
- ICP-OES - Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado
- ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- LC-MS - Cromatografia Líquida acoplada à espectrometria de massas
- LC-UV/vis - Cromatografia líquida com detecção por Ultravioleta-Visível
- LD/LOD - Limite de detecção
- LQ/LOQ - Limite de quantificação
- RP-DLLME - Microextração líquido-líquido de fase reversa, do Inglês *reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction*
- rpm - Rotações por minuto
- SPEC - Eletrodos impressos

SQT-FAAS - Espectrometria de absorção atômica com chama acoplado a um tubo de quartzo com fenda

UV/Vis - Detector por Ultravioleta-Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag - Prata

Al - Alumínio

As - Arsênio

Ba - Bário

Ca - Cálcio

Cd - Cádmi

Co - Cobalto

Cr - Cromo

Cu - Cobre

Fe - Ferro

Hg - Mercúrio

Na - Sódio

Ni - Níquel

Mg - Magnésio

Mn - Manganês

Mo - Molibdênio

Pb - Chumbo

S - Enxofre

K - Potássio

V - Vanádio

Zn - Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivo geral	15
1.1.1 Objetivos específicos	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Óleos lubrificantes	16
2.1.1 Óleos lubrificantes minerais	16
2.1.2 Óleos lubrificantes vegetais	18
2.1.3 Aspectos ambientais	20
2.1.4 Presença de Fe e Cu em óleos lubrificantes	20
2.2 Determinação de metais em óleos isolantes	21
2.3 Metodologias para o preparo de amostras	22
2.3.1 Decomposição por via úmida	23
2.3.4 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME)	24
2.4 Técnicas analíticas para a determinação de Cu e Fe em óleo isolante	31
2.4.1 Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	31
2.4.2 Espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)	32
2.5 Química analítica verde (GAC)	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Instrumentação	35
3.2 Reagentes e materiais	35
3.3 Amostra	36
3.4 Parâmetros para determinação de Cu e Fe por F AAS	36
3.5 Condições avaliadas para o método de RP-DLLME	37
3.5.1 Procedimento de RP-DLLME	37
3.6 Otimização dos parâmetros para extração de Fe E Cu	38
3.6.1 Avaliação do solvente extrator	39
3.6.2 Solventes dispersores	39
3.6.3 Massa da amostra	39
3.6.4 Proporção de solventes na mistura	40

3.6.5	Volume da mistura dispersor/extrator.....	40
3.6.6	Tempo de centrifugação.....	40
3.6.7	Temperatura do banho.....	40
3.7	Análise estatística.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1	Otimização dos parâmetros para extração de Fe E Cu.....	42
4.1.1	Tipo de solvente dispersor.....	43
4.1.2	Massa da amostra.....	44
4.1.3	Proporção dispersor/extrator.....	46
4.1.4	Concentração do solvente extrator.....	49
4.1.5	Volume da mistura dos solventes dispersor/extrator.....	51
4.1.6	Temperatura do banho.....	53
4.1.7	Tempo de centrifugação.....	54
4.2	Condições finais para aplicação de RP-DLLME em óleo vegetal isolante.....	56
4.3	Validação do método RP-DLLME.....	56
4.3.1	Comparação entre RP-DLLME e EIEB.....	59
5	COMPARAÇÃO DAS METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE Fe E Cu EM OLEO ISOLANTE VEGETAL DE ACORDO COM OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA ANALÍTICA VERDE.....	63
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	66
	BIBLIOGRAFIA.....	67
	ANEXO A – Lei n. n. 9.610, de 19 de fevereiro de 1998.....	77

1 INTRODUÇÃO

A substituição do uso de combustíveis fósseis por fontes renováveis, assim como o aproveitamento e o bom manejo dos resíduos gerados, são dois dos grandes objetivos da agenda ambiental a nível mundial (ONU, 2020). Um dos principais problemas da utilização dos combustíveis fósseis, são as altas taxas de emissões de gases poluentes, como compostos contendo enxofre, por exemplo o SO₂, e, especialmente, o CO₂, gás que representa 76% das emissões de gases de efeito estufa (EPA, 2017).

Nesse contexto, tem-se buscado a substituição do uso de lubrificantes e isolantes de origem mineral, por lubrificantes vegetais, onde encontra-se uma grande oportunidade, tanto na redução da utilização de combustíveis fósseis como na etapa de tratamento dos resíduos gerados, já que os óleos vegetais além de serem biodegradáveis na sua grande maioria, representam um menor risco ambiental (ERHAN et al., 2008).

Contudo, com o uso dos equipamentos, ocorre desgaste e corrosão de suas partes metálicas, levando ao depósito de metais, como Ferro (Fe) e Cobre (Cu) no óleo lubrificante (ZIEBA-PALUS e KOS´CIELNIAK, 2000). O acúmulo desses metais diminui a efetividade da lubrificação devido a degradação de alguns compostos (CANECA et al., 2006). No caso dos óleos novos, Cu e Fe não são adicionados ao óleo, portanto sua presença pode derivar dos processos produtivos do óleo, transporte ou armazenamento (Silveira et al., 2006). Já os óleos isolantes em operação, recobrem as bobinas de indução de cobre assim como os rolamentos dos transformadores (CALDAS et al., 2013), sendo estas as principais fontes de contaminação. Assim, a determinação desses metais torna-se essencial para tomada de decisão quanto ao momento de realizar a devida troca do óleo.

No caso dos óleos isolantes, a presença de Fe e Cu causa uma redução na tensão de ruptura assim como acelera a oxidação de seus componentes (WANG et al., 2018). No Brasil as especificações referentes aos óleos vegetais isolantes são dadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) na norma ABNT NBR 15422:2015 “Óleos vegetais isolantes para equipamentos elétricos”, onde não há menção sobre determinação de metais. A determinação de Fe e Cu em óleo é mencionada na norma

internacional ASTM D7151-15 “*Standard Test Method for Determination of Elements in Insulating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*”, que estabelece a determinação da fração solúvel destes elementos. Há relatos na literatura sobre a presença desses metais em óleos lubrificantes e isolantes minerais, mas não há para óleos lubrificantes e isolantes de origem vegetal. Por isso, estudos relacionados a determinação de metais em óleos lubrificantes e isolantes de origem vegetais são necessários para assim continuar avançando na substituição dos lubrificantes minerais.

Desta forma, o desenvolvimento de metodologias para a determinação de Fe e Cu é importante e contribui para conhecimento da concentração desses metais, fazendo que o óleo seja substituído quando alcança os níveis máximos permitidos. Como estes elementos costumam estar presentes em baixas concentrações (mg kg^{-1}), métodos com baixos limites de quantificação são necessários. (DIONÍSIO et al., 2010).

A ASTM (Método D7151-15) recomenda a determinação destes metais em óleos isolantes através da dissolução do óleo em querosene, tolueno ou xileno, e determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Contudo, a presença destes solventes pode causar interferências durante a etapa de determinação. Neste sentido, a busca por métodos alternativos, que minimizem esses inconvenientes, tem se intensificado. A microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME), apresenta-se como uma metodologia alternativa e de baixo custo para extrair os analitos de uma amostra oleosa, que além de gerar o enriquecimento dos analitos permite o uso de menores quantidades de reagentes (KALSCHNE et al., 2019). Segundo a recomendação da ASTM, através do método D7151-15, a determinação de Fe e Cu deve ser feita por ICP-OES, por outro lado, sugere-se que o uso de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) pode ser uma alternativa mais simples e acessível para estes destes elementos, sendo capaz de quantificar elementos químicos mediante absorção ou emissão atômica (LAJUNEN e PERÄMÄKI, 2004).

1.1 Objetivo geral

Desenvolver um método simples e de baixo custo com baixos limites de quantificação baseado na RP-DLLME para a posterior determinação de Fe e Cu no óleo isolante vegetal por F AAS.

1.1.1 Objetivos específicos

- Otimizar as principais condições do método de preparo de amostras, como *i)* tipo de solvente extrator e dispersor, *ii)* massa da amostra, *iii)* proporção e volume dos solventes, *iv)* tempo de centrifugação e *v)* temperatura do banho para extração dos analitos, empregando o método de RP-DLLME.
- Determinar Cu e Fe no óleo vegetal isolante por F AAS.
- Validar o método proposto seguindo as normas estabelecidas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) para os parâmetros de seletividade, linearidade/sensibilidade, LD, LQ, exatidão e precisão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos lubrificantes

De acordo com Carreteiro (2008), óleo lubrificante é um material que se interpõe entre superfícies, formando uma película que reduz o contato entre elas, sendo suas principais funções a redução do desgaste causado pelo atrito, proteção contra a corrosão e resfriamento. Essa película deve resistir tanto às cargas mecânicas como ao aumento da temperatura sem romper-se (HALLIDAY e RESNICK, 2011).

O principal componente dos óleos lubrificantes são os óleos básicos, que representam até 80% da composição, e, conseqüentemente, suas propriedades e composição terão um grande impacto no desempenho do lubrificante (GAMLIN et al., 2002). Dentro dos óleos básicos, existem os de origem mineral, sintético e vegetal, sendo que os de origem mineral são os mais utilizados para fins de lubrificação (SILVEIRA et al., 2010).

2.1.1 Óleos lubrificantes minerais

Os óleos mais usados como lubrificante são aqueles advindos das bases minerais. As bases minerais são formadas por uma mistura de moléculas que contêm entre 18 e 40 átomos de carbono, chamadas de hidrocarbonetos, e podendo ser parafínicos (alcanos), aromáticos e naftênicos (cicloalcanos) (SILVEIRA et al., 2010). A classificação de um óleo básico mineral se dá dependendo do tipo de hidrocarboneto predominante, resultando em óleos básicos parafínicos e óleos básicos naftênicos. São originadas do processo de refino do petróleo, sendo os óleos parafínicos os mais utilizados, os quais são compostos por hidrocarbonetos com poucas insaturações e cadeias longas e lineares e seu uso é predominante em aplicações automotivas e industriais. Em segundo lugar, os óleos com compostos naftênicos, os quais apresentam maior quantidade de insaturações e cadeias cíclicas, são utilizados principalmente em transformadores, e conhecidos como óleos isolantes (BRASIL et al., 2014).

Tabela 1 - Características dos óleos minerais lubrificantes

Características	Parafínicos	Naftênicos
Ponto de fluidez	alto	baixo
Índice de viscosidade	alto	baixo
Resistência à oxidação	grande	pequena
Volatilidade	baixa	alta
Oleosidade	pequena	grande
Resíduo de carbono	grande	pequena
Emulsibilidade	pequena	grande
Carbono naftênico, %	20	40

Fonte: Adaptado de CARRETEIRO (2006) e ANP (2016)

Na Tabela 1 é possível observar as propriedades dos óleos lubrificantes parafínicos e naftênicos. Essas propriedades estão relacionadas com o uso de cada lubrificante. Neste contexto, destaca-se os altos índices de viscosidade, boa estabilidade à oxidação e baixa volatilidade dos óleos parafínicos, que faz que sejam ideais para o uso automotivo e industrial, enquanto o baixo índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez dos óleos naftênicos, faz que seu uso seja em transformadores (CARRETEIRO, 2006).

Para a produção destes óleos, podem ser adotadas duas rotas, a convencional ou rota solvente, e a rota do hidrorrefino, sendo a qualidade do petróleo utilizado para a produção destas bases minerais quem determina qual rota deve ser utilizada. Na rota convencional a produção se dá a partir da separação física dos componentes do petróleo cru, enquanto que, para a produção pela rota do hidrorrefino, moléculas indesejáveis são convertidas em moléculas mais adequadas pro óleo através da adição de hidrogênio na presença de um catalisador (MELO, 2015).

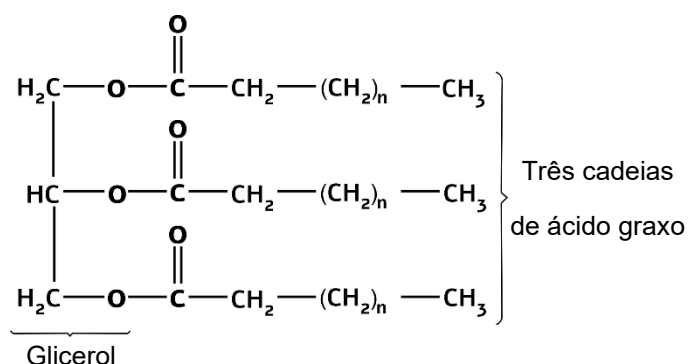
Em alguns casos, óleos lubrificantes sintéticos são priorizados, já que com os avanços tecnológicos desenvolvidos nos últimos tempos tem permitido seu uso como substituição aos óleos de origem mineral. Os óleos básicos sintéticos são produzidos através de reações químicas de síntese, sendo caracterizados por sua alta pureza e

propriedades químicas bem definidas, destacando-se pela sua alta estabilidade química, resistência a temperaturas extremas e oxidação, e, maior vida útil e índice de viscosidade (MELO, 2015). Apesar do seu custo elevado, seu alto desempenho em condições extremas, sejam com altas pressões e temperaturas ou com temperaturas muito baixas, é o responsável pelo aumento no uso destes lubrificantes nos últimos anos (MANG e DRESEL, 2007).

2.1.2 Óleos lubrificantes vegetais

O principal componente desses lubrificantes são os óleos vegetais, os quais são compostos principalmente por triglicerídeos (ou triacilgliceróis), que são ésteres de ácidos graxos com glicerol. Esses compreendem aproximadamente 95% da composição, sendo o restante da composição pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis (LEHNINGER, 1995). Na Figura 1, é possível observar a estrutura de um triglicerídeo.

Figura 1 - Estrutura molecular do triglicerídeo



Fonte: BRUICE (2006)

Quando os triglicerídeos apresentam-se como líquidos à temperatura ambiente, são denominados óleos, e possuem um elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados, já quando sólidos ou pastosos são denominados gorduras, onde predominam os ácidos graxos saturados (RINALDI et al., 2007).

Os triglicerídeos podem conter diferentes ácidos graxos ligados ao glicerol, e, devido à influência das propriedades químicas e físicas que os diferentes ácidos graxos

conferem aos óleos vegetais, a composição de ácidos graxos presentes em um determinado óleo é um parâmetro importante a ser estudado (KNOTHE et al., 2005). As composições de ácidos graxos de diferentes óleos vegetais podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos (%) em óleos vegetais

Óleo	Ácidos graxos (%)				
	Palmitico C16	Esteárico C18	Oléico C18:1(n9)	Linoléico C18:2(n9,12)	Linolênico C18:3(n9,12,15)
Algodão	17-31	1-4	13-44	33-59	0,1-2,1
Amendoim	6-16	1,3-6,5	35-72	13-45	<1
Dendê	32-59	1,5-8	27-52	5-14	<1,5
Girassol	3-10	1-10	14-65	20-75	<0,7
Oliva	7,5-20	0,5-3,5	56-83	3,5-20	<1,5
Milho	8-19	0,5-4	19-50	34-62	4-11
Soja	7-14	1,4-5,5	19-30	44-62	4-11

Fonte: O'BRIAN (2000)

A composição dos óleos vegetais impacta em propriedades importantes para a sua utilização como lubrificante, como por exemplo, sua baixa volatilidade e pouca variação da viscosidade com trocas de temperatura. Essas características podem estar relacionadas com o elevado peso molecular do triglicerídeo, assim como também apresentam uma maior solubilidade para contaminantes e aditivos que as bases minerais (ERHAN et al., 2008). No entanto, nebulosidade, precipitação, baixo fluxo do fluido e solidificação em baixas temperaturas são algumas das desvantagens mencionadas na literatura (SHARMA et al., 2008). O principal problema na utilização dos óleos lubrificantes vegetais encontra-se na sua baixa estabilidade oxidativa, que resulta na formação de compostos insolúveis, assim como no aumento da acidez e viscosidade do óleo (OHKAWA et al., 1995).

Propriedades não desejadas presentes nas bases vegetais podem ser corrigidas com a utilização de aditivos, compostos presentes na maioria dos óleos minerais e sintéticos (FERNÁNDEZ-FEAL et al., 2018). Entretanto, a adição de aditivos não necessariamente alteram a toxicidade e biodegradabilidade dos lubrificantes vegetais. Por exemplo Becker e Knorr (1996), conseguiram melhorar amplamente a estabilidade

oxidativa de bases vegetais pelo uso de aditivos de zinco e ditiocarbamato de bismuto, os quais não afetam a biodegradabilidade do óleo nem aumentam sua toxicidade, devido às quantidades de zinco presentes no solo e organismos.

2.1.3 Aspectos ambientais

O incremento da procura de alternativas mais sustentáveis abriu as portas para o aumento na produção de lubrificantes vegetais, apesar do seu elevado custo quando comparado às alternativas tradicionais. Porém, desde o ano 2004, Bergstra (2004) e Erhan et al. (2008) já estimavam que com as incertezas envolvidas e oscilações nos preços do petróleo esta situação não demoraria em mudar. Atualmente a utilização de bases vegetais em óleos lubrificantes é de aproximadamente 1% no mercado europeu, com destaque com países para Alemanha com cerca de 5%, portanto, a representação destes produtos no mercado brasileiro é de apenas 0,1% (Matos, 2020).

As qualidades pelas quais é atribuída a sustentabilidade aos lubrificantes vegetais são, entre outras, a ausência de enxofre na mistura de glicérides, sua atoxicidade e alta biodegradabilidade, além de não serem geradas substâncias nocivas ao ambiente durante sua produção (Antunes, 2013; Matos, 2011). É estimado que metade dos lubrificantes vendidos anualmente acabam poluindo o meio ambiente, seja por aplicações de perda total, derrames ou evaporação (Horner, 2002). Neste contexto, as propriedades anteriormente ditas resultam muito interessantes no que diz respeito à redução nos riscos de contaminação (Antunes, 2013).

2.1.4 Presença de Fe e Cu em óleos lubrificantes

A contaminação causada pela presença de metais em óleos, tanto lubrificantes quanto isolantes, é de grande preocupação por causa dos impactos negativos que esta pode gerar nos diferentes ambientes onde óleos são utilizados. Por exemplo nos óleos lubrificantes, metais como Fe e Cu estão associados ao desgaste de motores ou outros componentes, sendo o monitoramento das quantidades dos mesmos essencial para evitar possíveis falhas e realizar as devidas trocas a tempo (SILVEIRA et al., 2010; LEITE et al., 2013; FERNÁNDEZ-FEAL et al., 2018). Já para os óleos isolantes, a contaminação

com esses metais ocorre durante seus respectivos processos de produção, transporte, assim como durante o uso (CARRAZ et al., 1995). Em óleos isolantes, Fe e Cu atuam como indicadores da condição de operação do óleo, já que este recobre tanto as bobinas de indução de cobre, quanto os rolamentos dos transformadores (CALDAS et al., 2013).

Nos óleos isolantes, a presença de concentrações elevadas de Fe e Cu colocam em perigo a operação dos transformadores, afetando as características de isolamento do óleo (CARRAZ et al., 1995), podendo reduzir a tensão de ruptura e acelerar a oxidação dos óleos isolantes (SARIN et al., 2009). Além disso, ao Cu também atribuído o aumento no fator de dissipação dielétrica e diminuição na tensão interfacial (BRUZZONITI et al., 2012). Especificamente o Fe e o Cu são indicados como os maiores redutores da estabilidade oxidativa em óleos (FARZIN et al., 2014) além de terem sido identificados como os principais metais presentes em óleos isolantes (LI e ZHANG, 2009). Efeitos adversos do Cu em transformadores são geralmente atribuídos a fração solúvel do mesmo, sendo que nos últimos anos, compostos contendo Cu foram identificados como responsáveis de um grande número de falhas em transformadores causadas pela corrosão (DE CARLO et al., 2013).

2.2 Determinação de metais em óleos isolantes

As especificações necessárias para a utilização de óleos vegetais isolantes são recomendados pela norma ABNT NBR 15422:2015, “Óleos vegetais isolantes para equipamentos elétricos”, onde estão estabelecidas as metodologias para a determinação por exemplo da viscosidade cinemática, ponto de fluidez, ponto de combustão, teor de água, entre outros, porém sem especificações para metais. Ainda, a ASTM, descreve a metodologia oficial para determinação de metais em óleos isolantes na norma D7151-15 “Standard Test Method for Determination of Elements in Insulating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)”. A metodologia indicada para o preparo de amostras é a dissolução com querosene, tolueno ou xileno, é determinada por ICP-OES, com limites de detecção de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Cu e $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Fe (ASTM, 2015). Para Bruzzoniti et al. (2012) uma das desvantagens deste preparo de amostras é a dificuldade de obtenção da viscosidade desejada na

presença do querosene, o que gera uma nebulização instável e acaba por extinguir o plasma, que também foi verificada em outro estudo (RODRIGUEZ et al., 2006), além das interferências espectrais associadas a presença de carbono.

Adaptações da metodologia ASTM D7151-15 tem sido feitas procurando minimizar esses problemas. Bruzzoniti et al. (2012) apresentou um estudo das condições da nebulização, onde, mediante a diluição com isopar na proporção de 1:1 (v/v) alcançou uma viscosidade ótima, nebulização constante e estabilidade do plasma, conseguindo melhoras nos limites de detecção, com um LOD para Cu de $0,0088 \text{ mg kg}^{-1}$, comparado ao LOD de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ da metodologia proposta pelo ASTM D7151-15. Rodríguez et al. (2006) propôs outra alternativa para determinação simultânea de Fe e Cu em óleos isolantes usando a espectrofotometria, onde a amostra foi aquecida após adição de ácido clorídrico e posteriormente foram utilizados ácido dissulfônico da batofenantrolina e ácido dissulfônico batocuproína como reagentes para a formação dos respectivos compostos Fe(II) e Cu(I), a serem determinados.

Uma alternativa, que tem sido bastante empregada é o uso de uma etapa de preparo de amostras, previamente, a determinação dos analitos, com a finalidade de minimizar a matriz da amostra e obter os analitos em uma solução compatível com a técnica de determinação usada. Neste contexto, a seguir, serão apresentados os métodos de preparo de amostras usados para óleos lubrificantes e isolantes.

2.3 Metodologias para o preparo de amostras

Para estabelecer um método para o preparo de amostras é necessário levar em consideração as características da amostra, assim como da técnica instrumental que será utilizada para a determinação. O preparo de amostras incorpora tanto operações físicas quanto químicas que procuram o preparo adequado da amostra para sua posterior introdução no instrumento de medida e minimizando interferências (KRUG e ROCHA, 2019).

2.3.1 Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida com uso de ácidos concentrados é um dos métodos mais utilizados para amostras orgânicas. O procedimento baseia-se no aquecimento da amostra junto com um ácido oxidante como o HNO_3 . A matriz da amostra é oxidada pela ação do HNO_3 e os analitos permanecem dissolvidos e convertidos nas suas formas inorgânicas estáveis (KRUG e ROCHA, 2019).

O procedimento de decomposição pode ser feito em sistemas abertos ou fechados. O uso de sistema aberto apresenta como vantagem a possibilidade de usar massas maiores que 1000 mg, porém é necessária a utilização de grandes volumes de reagentes somado a uma baixa eficiência na decomposição, o que pode levar a interferências na determinação por F AAS e ICP-OES. Por outro lado, a decomposição em sistemas fechados reduz a quantidade de reagentes necessária assim como a perda de analitos por volatilização e contaminação, porém permite a utilização unicamente de massas não superiores a 500 mg. Além disso, os sistemas empregados requerem um maior treinamento para operação e alto custo (KRUG e ROCHA, 2019).

2.3.2 Métodos de extração

Métodos de extração são usados para extrair os analitos presentes nas amostras orgânicas para a sua posterior determinação, evitando assim interferências na hora da determinação causadas tanto pela matriz, como também incompatibilidades causadas por exemplo pela viscosidade das amostras. A extração consiste em transferir os analitos presentes na amostra, de uma fase para outra, facilitando assim sua posterior determinação e a minimização de interferências. A extração induzida por quebra de emulsão (EIQE) e a RP-DLLME são dois métodos que permitem a extração de metais em amostras oleosas.

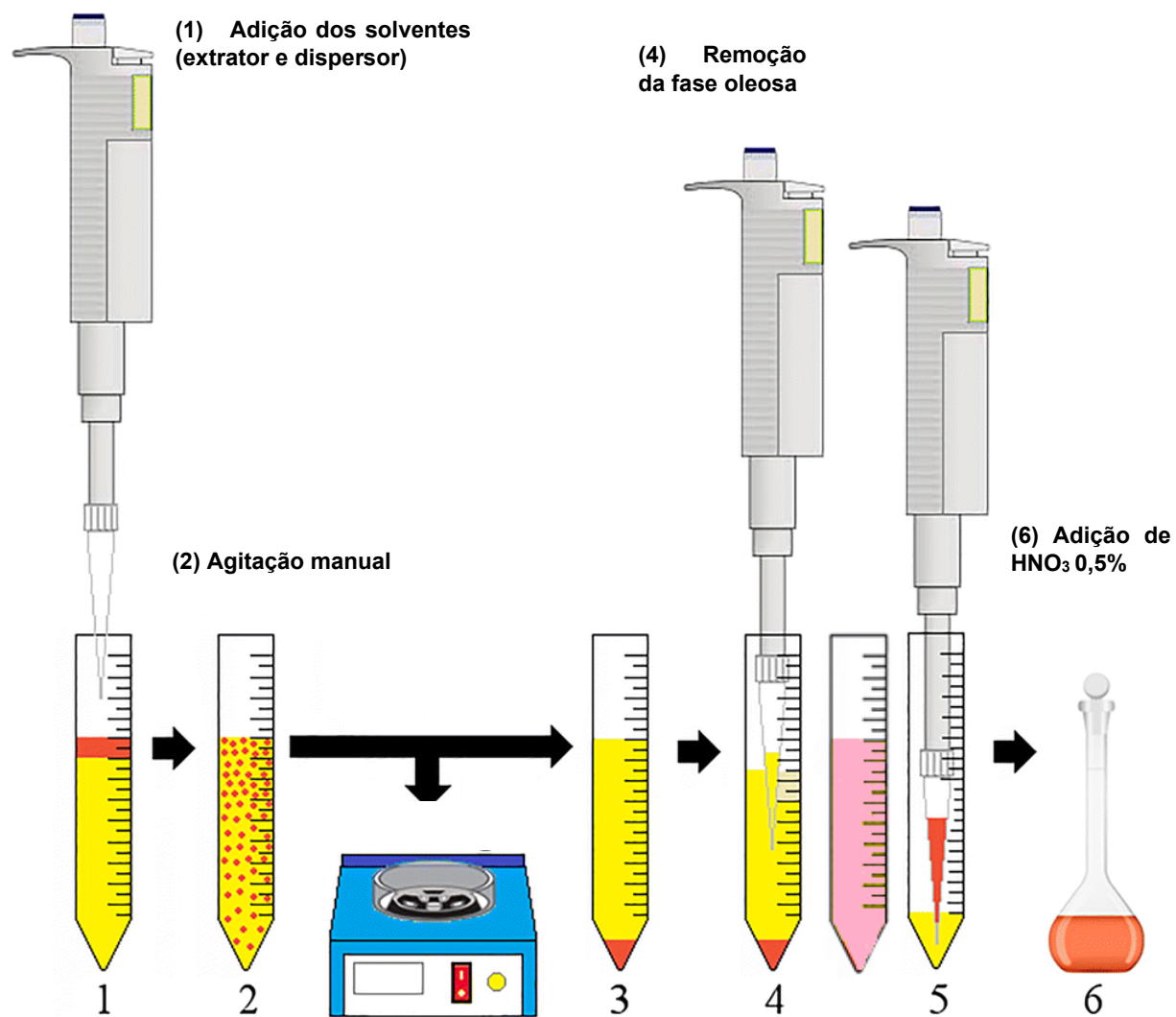
2.3.3 Extração induzida por quebra de emulsão (EIQE)

A EIQE é um método de preparo de amostras, que foi proposto, primeiramente, por Cassella et al. (2010), e surge como uma alternativa para a pré-concentração e extração de metais em amostras oleosas. Originalmente foi utilizado para extrair Cu, Fe, Ni e Pb de óleo diesel e consiste na formação de emulsões de água em óleo com a adição de um surfactante juntamente com HNO_3 e posterior agitação para formação das emulsões, seguido do aquecimento em banho maria até a sua quebra (CASSELLA et al., 2010). Esse processo leva à formação de 3 fases, uma oleosa, uma aquosa onde se concentram os analitos e por último uma fase rica em surfactante. Essa metodologia tem sido aplicada em distintas amostras oleosas, como por exemplo, em óleos vegetais comestíveis por Bakircioglu et al. (2014) para a determinação de Zn e para a determinação de Ca, Fe, Mg e Zn (CERQUEIRA et al., 2022), assim como também para a determinação de Cu (CALDAS et al., 2014) e As, Cr, Cu, Mn, Pb e V (CASELLA et al., 2018) em óleo mineral isolante.

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

Uma alternativa simples para o preparo de amostra do óleo isolante vegetal para a posterior determinação do Fe e Cu com eficiência adequada de introdução da amostra, baixo custo e menor consumo de reagentes, em comparação ao método oficial descrita na ASTM D7151-15, pode ser a RP-DLLME. Esse método apresenta diversas vantagens como: baixo consumo de reagentes, rapidez, simplicidade operacional, alta recuperação e fatores de enriquecimento (LOURENÇO et al., 2019) devido a possibilidade de utilização de pequenas quantidades de fase aquosa, para extrair os analitos da amostra oleosa (KALSCHNE et al., 2019). Por meio da adição de um álcool de cadeia curta, é possível formar uma dispersão e assim, pela ação dos solventes dispersores e extratores, sob agitação, extrair os analitos da fase orgânica para a fase aquosa, seguido da centrifugação e sedimentação da solução, permitindo a sua fácil remoção (HASHEMI et al., 2009; LOURENÇO et al., 2019). O procedimento da RP-DLLME está descrito na Figura 2.

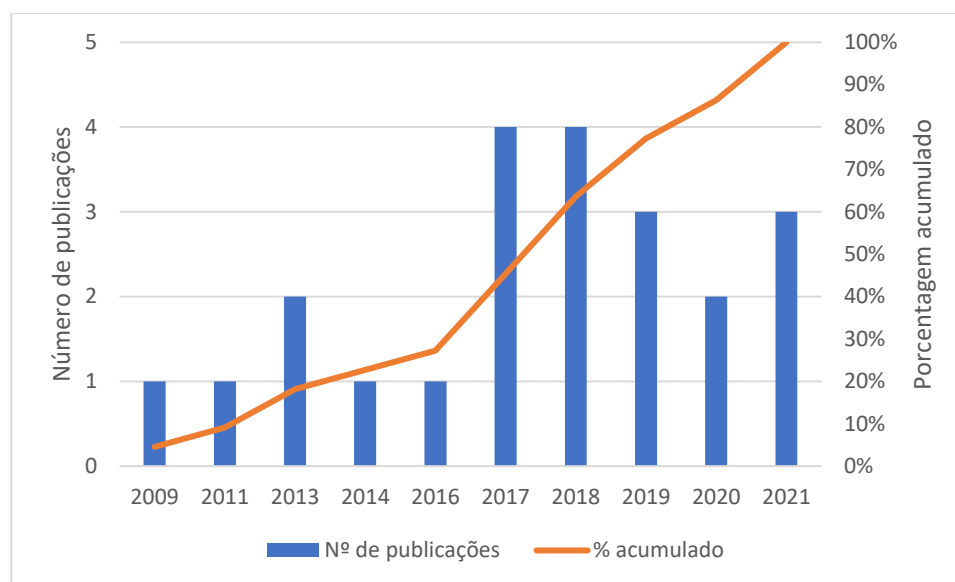
Figura 2 - Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa



Fonte: Adaptado de KALSCHNE et al. (2019)

Esse método tem o princípio semelhante ao da DLLME, onde um solvente orgânico clorado com densidade maior que a água, como tetracloreto de carbono ou clorofenol são utilizados como solventes extratores e acetona ou etanol, dentre outros, são usados como solventes dispersores (HASHEMI et al., 2009). Porém, além de serem tóxicos, solventes orgânicos não permitem sua introdução direta no equipamento de AAS, o que exige uma etapa adicional de remoção antes da introdução no equipamento. A partir deste método, HASHEMI et al. (2009) desenvolveram a RP-DLLME, onde se inverte a polaridade dos solventes, sendo possível a utilização de soluções aquosas para a extração dos analitos, e a análise de amostras orgânicas, resultando em fases sedimentadas compatíveis com detecções mediante técnicas como AAS sem a necessidade de tratamentos.

Análises das bases de dados *Web of Science*, *Scopus*, *Periodicos Capes* e *ResearchGate* para artigos contendo os termos “RP-DLLME”, “Reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction” ou “Microextração Líquido-Líquido dispersiva em fase reversa” no resumo, título ou palavras-chave mostra um total de 17 artigos e 5 dissertações, apresentando um aumento nos números de publicações nos últimos anos, que pode ser observado na Figura 3. Também é possível constatar que das 22 publicações 16 aconteceram a partir do ano 2017. Na Tabela 3 encontra-se a lista completa destas publicações, onde é possível observar que esta metodologia tem sido aplicada em diversas amostras oleosas como por exemplo biodiesel, óleos comestíveis, gorduras e excipientes farmacêuticos. Ao mesmo tempo, as principais técnicas analíticas utilizadas juntamente com a RP-DLLME são F AAS, ICP-OES e HPLC.

Figura 3 - Número de publicações por ano de artigos sobre RP-DLLME

Fonte: autoria própria (2022)

A Figura 3 permite visualizar que, das 22 publicações, 16 aconteceram a partir do ano 2017, representando mais do 70% do total. Na Tabela 3 encontra-se a lista completa destas publicações, onde é possível observar que este método tem sido aplicado em diversas amostras oleosas como por exemplo biodiesel, óleos comestíveis, gorduras e excipientes farmacêuticos. Ao mesmo tempo, as principais técnicas analíticas utilizadas juntamente com a RP-DLLME são dentre outras a F AAS, ICP-OES e HPLC.

Tabela 3 - Lista de artigos sobre RP-DLLME

Autor	Ano	Amostra	Analito	Técnica Analítica	Revista	Artigo/dissertação
Hashemi et al	2009	Águas residuais de processamento de azeitonas (OPW) e extratos de folhas de oliveira	Oleuropein	HPLC	Talanta	Artigo
Hashemi et al	2011	Aceite de oliva	Hidroxitirosol e tirosol	HPLC	Analytical sciences	Artigo
Caballero et al	2013	Aceite de oliva virgem	Compostos fenólicos	RRLC-DAD-MS	Journal of Chromatography A	Artigo
Liu et al	2013	Óleos comestíveis	Bisfenol A	HPLC-DAD	Journal of Chromatography A	Artigo
Lopez-Garcia et al	2014	Óleos comestíveis	Cd, Pb	ETAAS	Talanta	Artigo
Ziyaadini et al	2016	Sedimentos marinhos	Fenol total	UV/Vis	Marine Pollution Bulletin	Artigo
Chisvert et al	2017	Cosméticos	N-nitrosodietanolamina	LC-UV/vis	Talanta	Artigo
Takashima	2017	Biodiesel	Cu, Cr e Ni	ETAAS	-	Dissertação
Da Silva	2017	Biodiesel	Ca, Mg, Na e K	F AAS	-	Dissertação
Delpino	2017	Óleo diesel	Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn	ICP-OES	-	Dissertação
Miralles et al	2018	Cosméticos	Formaldéido	LC-UV/vis		Artigo
Fernández et al	2018	Aceite de oliva	Fenóis hidrofílicos	SPEC	Talanta	Artigo
Miralles et al	2018	Cosméticos	Nitrosamina	LC-MS	Separation Science	Artigo
Dos Reis	2018	Óleos vegetais	Fe, Mg e Zn	F AAS		Dissertação
Lourenço et al	2019	Biodiesel	Na, K, Ca e Mg	F AAS	Talanta	Artigo
Kalschne et al	2019	Gordura vegetal hidrogenada (HVF)	Ni	F AAS, GFAAS	Talanta	Artigo

Kalschne et al	2019	Óleo de peixe	Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	ICP-OES	Food analytical methods	Artigo
Souraddin et al	2020	Amostras de óleo	Cd(II) e Zn(II)	F AAS	Food composition and Analysis	Artigo
Özzeybek et al	2020	Aceite de peixe e aceite de oliva	Cd	SQT-FAAS	Journal of Food Composition and Analysis	Artigo
Vidal et al	2021	Gasolina	Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, S.	ICP-OES	JAAS	Artigo
Rezaeinejad e Hashemi	2021	Aceite de oliva	Ânions inorgânicos	IC-CD	Food Analytical methods	Artigo
Andrioli	2021	Excipientes farmacêuticos oleosos	As, Cd, Hg, Pb, Co, Ni e V	ICP-MS, CVG	-	Dissertação

Fonte: autoria própria (2022)

Como é possível observar na Tabela 3, a RP-DLLME tem sido utilizada em diversas ocasiões para extração e pré-concentração de metais em amostras oleosas. Lourenço et al. (2019) empregou o método para a pré-concentração e determinação de Na, K, Ca e Mg em amostras de biodiesel com recuperação entre 94 a 108% e LOQ 0,04; 0,02 e 0,05 e 0,08 $\mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente. A RP-DLLME, como método de preparo de amostra, para a posterior determinação de Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn em óleo de peixe por ICP-OES foi estudado por Kalschne et al. (2019), com os LOQ 0,41; 1,98; 0,33; 0,35; 1,52; e 1,39 $\mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente e níveis de recuperação de 97%.

2.4 Técnicas analíticas para a determinação de Cu e Fe em óleo isolante

2.4.1 Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

De acordo com a ASTM D7151-15, a determinação de Cu e Fe em óleo isolante é feita por ICP-OES. Dentro de todas as técnicas espectrométricas, o ICP-OES se destaca por causa da sua capacidade multielementar, alta capacidade de detecção e sensibilidade. Um fluxo de argônio em um campo eletromagnético de alta frequência produz o plasma, que é um gás parcialmente ionizado, eletricamente neutro e altamente energizado. Este, promove a excitação dos analitos, resultando na emissão de radiação em comprimentos de onda característicos e específicos que são percebidos pelo detector sensível a luz, que combinado com um espectrômetro se torna uma precisa técnica de detecção (MONTASER, 1998).

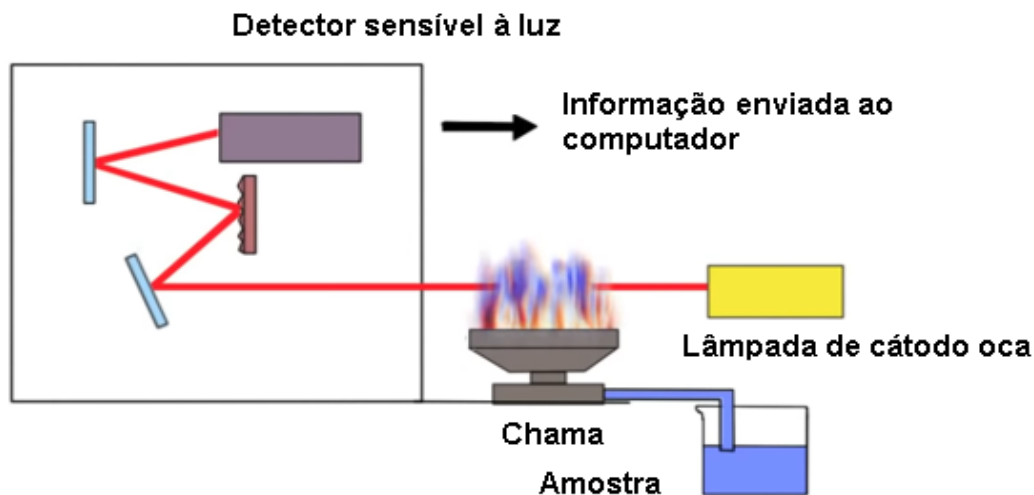
Para a determinação de metais no ICP-OES, as amostras líquidas são introduzidas, um aerossol é formado pela ação do nebulizador, posteriormente, os átomos e íons gerados são excitados às altas temperaturas do plasma, que podem alcançar os 7000 K. Por um lado, os comprimentos de onda dos fótons descrevem um átomo ou íon, enquanto que a quantidade de fótons indica a concentração deste elemento, podendo serem determinado simultânea ou sequencialmente diversos comprimentos de onda (FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, 2019).

2.4.2 Espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)

A F AAS consiste na quantificação dos analitos baseado na intensidade de sinais no processo de absorção ou de emissão atômica, dependendo do elemento de interesse (LAJUNEN e PERÄMÄKI, 2004). Essa técnica foi desenvolvida por Walsh em 1950 e atualmente é utilizada na determinação de aproximadamente 70 elementos químicos (L'VOV, 2005). A maioria dos metais são detectados pela absorção da radiação, enquanto outros elementos como Na e K são detectados pela emissão atômica (EBDON & EVANS, 1998). Essencialmente na determinação por absorção atômica, a intensidade de luz que é absorvida em um certo comprimento de onda corresponderá proporcionalmente à concentração do elemento de interesse na amostra (LAJUNEN e PERÄMÄKI, 2004).

No caso da F AAS, o calor gerado pela chama é responsável da evaporação do solvente, denominada dessolvatação, assim como da atomização dos elementos de interesse. Após a atomização os átomos livres gerados serão os encarregados de absorver a radiação emitida pela fonte de radiação que pode ser quantificada com o detector. Para que isto seja possível, é necessário realizar, previamente, uma calibração usando soluções com concentrações conhecidas do elemento de interesse, e, é importante neste processo realizar a diluição das soluções do analito para que a concentração do elemento estudado esteja dentro da curva criada pela calibração. O esquema do F AAS pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema do F AAS



Fonte: autoria própria (2022)

Para garantir uma precisão e exatidão adequada nas determinações por FAAS, é necessário fazer ajustes das condições operacionais, como por exemplo, a taxa de aspiração, a corrente da lâmpada de cátodo oco, a estequiometria da chama ajustando a mistura de oxidante e combustível, a posição do queimador em relação ao detector e a fonte (EBDON & EVANS, 1998), sendo que para algumas destas condições, há recomendações dos fabricantes e outras condições podem ser otimizadas manualmente.

2.5 Química analítica verde (GAC)

A Química Analítica Verde é definida como o uso de habilidades e conhecimentos químicos para reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas tanto para os usuários como para o meio ambiente (Anastas, 1999). A Química Verde baseia-se em 12 princípios, que foram atualizados por Galuszka et al. (2013) e transformados nos 12 princípios da Química Analítica Verde, os quais são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - 12 Princípios da Química Analítica Verde (GAC)

Número	Princípio
1	Aplicação de técnicas analíticas diretas para evitar etapas de tratamento de amostras.
2	Reduzir o máximo possível tamanho e quantidade de amostras.
3	Realização de análises <i>in situ</i> .
4	Integração de processos e operações analíticas economiza energia e reduz o uso de reagentes.
5	Automatização e miniaturização dos métodos.
6	Evitar derivações, que aumentam os reagentes necessários e resíduos gerados.
7	Diminuição dos resíduos gerados assim como correto tratamento dos mesmos.
8	Preferência a métodos multi-analíticos.
9	Redução do uso de energia elétrica.
10	Preferência a reagentes de fontes renováveis.
11	Eliminação ou substituição de reagentes perigosos.
12	Aumentar a segurança dos operadores.

Fonte: Galuszka et al. (2013)

O desenvolvimento de novos métodos precisa levar em consideração seus efeitos ao meio ambiente. Desta forma é essencial termos estes princípios como base, ao trabalhar no desenvolvimento de metodologias analíticas. Além de baixos níveis de detecção e alta sensibilidade, atualmente, é preciso pensar nos reagentes que serão utilizados e suas quantidades, assim como os resíduos que serão gerados, bem como o consumo de energia, dentre outros parâmetros.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

Para a determinação de Fe e Cu em óleo vegetal isolante foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian, modelo AA 240FS, Austrália), com lâmpada de cátodo oco.

A preparação das amostras foi feita empregando uma balança de precisão (Marte, modelo AW 220, Brasil) com resolução de 0,0001 g e capacidade máxima de 220 g, para a pesagem das amostras. Para o aquecimento das amostras foi utilizado um equipamento de banho de ultrassom (Elma, modelo Elmasonic P 60 H, capacidade 5,75 L, Alemanha) com ajuste de temperatura variável de até 80°C, utilizado apenas para aquecimento. A centrífuga (Cientec, CT-5000R, Brasil) com capacidade para 12 tubos de 15 mL e velocidade máxima de 6000 RPM foi empregada para a separação das fases.

3.2 Reagentes e materiais

Para o preparo das soluções foi utilizada água ultrapura (Gehaka, Brasil) com resistividade inferior a 18,2 $\Omega \text{ cm}^{-1}$, produzida com um sistema de osmose reversa acoplado (modelo OS 10 LX, Gehaka, Brasil). Para descontaminação de algumas vidrarias, foi utilizada água ultrapura e uma solução de HNO₃ 10% (v/v) (HNO₃ P.A 65%, Vetec, Brasil).

Para o preparo das amostras foi utilizado como solvente dispersor o n-propanol P.A (99%, d = 0,80 g/mL Sigma, Alemanha) ou Isopropanol (99,5%, d = 0,785 g/mL, Sigma, Alemanha) e ácido nítrico P.A (65%, d = 1,39 g mL⁻¹, Merck, Alemanha), ou ácido clorídrico P.A (37%, d = 1,181 g mL⁻¹, Sigma, Alemanha), como solvente extrator.

Para os ensaios de recuperação foram utilizadas soluções de referência em óleo mineral monoelementar de Cu e Fe contendo 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Specsol®, Brasil).

Para as soluções de calibração foram utilizadas soluções de referência monoelementares contendo 1000 mg L⁻¹ de Fe e Cu (Specsol®, Brasil). A calibração externa do equipamento foi feita usando soluções contendo 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5

e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ Cu e Fe. Tanto para calibração quanto preparação das soluções foi utilizada uma solução de HNO_3 0,5 % (v/v).

3.3 Amostra

Para a otimização do método foi utilizada uma amostra de óleo isolante vegetal, fornecida por uma empresa local, produzido a partir de óleo de soja, que é utilizado como óleo isolante de transformador. Essa amostra apresenta valores de viscosidade 33,80 cSt a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 8,00 cSt a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, e sendo seu ponto de fluidez -18°C , que se enquadram dentro do especificado pela ABNT NBR 15422.

Ainda, foram coletadas amostras de óleo novo e em diferentes estados de uso, que foram armazenadas a temperatura ambiente e devidamente identificadas. A amostra de óleo novo foi nomeada “ON”, já as amostras de óleo usado foram denominadas “OU” enquanto se denominou “OMU” à amostra de óleo usado coletada no fundo do tanque onde era depositado. Prévio a sua utilização, o óleo foi homogeneizado manualmente durante 1 min e filtrado em filtro de nylon de $45 \text{ }\mu\text{m}$ seguindo as recomendações da ASTM.

3.4 Parâmetros para determinação de Cu e Fe por F AAS

Os elementos Cu e Fe foram determinados por F AAS. O gás combustível utilizado foi o acetileno (White Martins, pureza de 99,8%) e como oxidante foi usado o ar comprimido. Os parâmetros instrumentais foram definidos para cada elemento e se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros instrumentais para determinação por F AAS

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 ar (L min ⁻¹)	2,0	2,0
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	13,5	13,5

Fonte: autoria própria (2022)

3.5 Condições avaliadas para o método de RP-DLLME

Previamente ao início dos experimentos, foi feito um levantamento sobre trabalhos com RP-DLLME usando amostras com características similares, onde foram identificados trabalhos com azeite de oliva (SANTOS, 2017; ÖZZEYBEK et al., 2020), biodiesel (LOURENÇO 2016; TAKASHIMA, 2017), óleos vegetais (REIS, 2018) e óleo isolante mineral (WENDT, 2021). Com base nestes resultados foram definidos os parâmetros relevantes e as condições iniciais para a realização dos experimentos, sendo estes: 5 g de amostra, HNO₃ 1 mol L⁻¹ como solvente extrator, isopropanol como solvente dispersor, proporção da solução dispersor:extrator 70:30 (v/v), volume da solução de 1mL, aquecimento a 80° por 20 min, centrifugação 6000 RPM por 15 min e agitação manual por 15 s após injeção da solução.

3.5.1 Procedimento de RP-DLLME

Primeiramente, foi realizada a homogeneização da amostra, por meio de agitação manual por 1 minuto e posterior filtração em filtro de nylon de 45 µm. Logo foi feita a pesagem de 5 g das amostras em tubos de polipropileno de 15 mL. Após a pesagem, as amostras foram levadas ao banho maria por 20 min, a 80° C. Ao serem retiradas, 1 mL da solução contendo os solventes dispersor e extrator foi injetada imediatamente na amostra, que logo após foi agitada, manualmente, por 15 s. Assim que o processo foi realizado em todas as amostras, estas foram centrifugadas por 15 min (velocidade de

6000 RPM), a temperatura ambiente. A centrifugação permitiu a clara visualização da separação das fases, possibilitando, assim, a coleta da fase aquosa, com o auxílio de uma pipeta, após a remoção do excedente oleoso. A fase aquosa, foi então, adicionada em tubo de polipropileno de 15 mL, que foi aferido até 5 mL com uma solução de HNO₃ 0,5%.

Para cada um dos parâmetros estudados, foram feitos ensaios de recuperação, devido à baixa concentração dos analitos nas amostras. Todos os ensaios foram feitos em triplicata, sendo 3 amostras com adição de 1 µg g⁻¹ de padrão de Fe e Cu SPECSOL® e 3 amostras de óleo sem adição de analitos, para cada uma das condições testadas.

Os resultados dos ensaios, respondem a equação 1, sendo os resultados dos testes expressados em % de recuperação.

$$\text{Recuperação em \%} = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100$$

Onde:

C1 é a concentração final da amostra com adição do analito,

C2 é a concentração pré-existente na amostra antes da adição do analito,

C3 é o valor de analito adicionado na amostra.

De acordo com o estabelecido pelo INMETRO (2020), os resultados dos ensaios de recuperação devem se enquadrar dentro da faixa de 80 a 120%, para o método ser considerado válido. Ao mesmo tempo, devem ser avaliados os parâmetros de seletividade, linearidade/sensibilidade, LD, LQ, exatidão e repetitividade (INMETRO, 2020).

3.6 Otimização dos parâmetros para extração de Fe E Cu

Para obter menores limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ), recuperações quantitativas, bem como exatidão adequada foram feitos ensaios individuais, a partir das condições estabelecidas para a escolha das melhores condições para cada parâmetro avaliado.

Desta forma, partindo de condições preestabelecidas por buscas bibliográficas e testes preliminares, foram realizados ensaios de recuperação para cada um dos parâmetros definidos como relevantes, através da adição de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ de Fe e Cu nas amostras, onde a condição que obtivesse maior recuperação era utilizada no seguinte ensaio e assim sucessivamente. Para a homogeneização das amostras do óleo vegetal isolante foi estabelecida a agitação vigorosa por 1 min, enquanto para os padrões metálicos o tempo de agitação foi de 5 min. A adição de Fe e Cu nas amostras foi sempre realizado no mesmo dia da aplicação do método, para evitar possíveis erros.

A seguir serão apresentados os parâmetros que foram avaliados na otimização do método proposto.

3.6.1 Avaliação do solvente extrator

Como solventes extratores, foi avaliada a eficiência do uso de HNO_3 , HCl e a mistura de ambos (1:1 v/v) na extração de Fe e Cu. Para isso, foram realizados ensaios de recuperação através da adição de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ de padrão de Fe e Cu nas amostras. Posterior à escolha do solvente extrator, foi avaliada a sua concentração, e as seguintes concentrações foram usadas: 0,2; 0,5; 1 e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a condição que apresente valores mais próximos de 100% de recuperação dos analitos a escolhida para os seguintes ensaios.

3.6.2 Solventes dispersores

Para a avaliação do solvente dispersor foi fixado seu volume em $700 \mu\text{L}$ e assim realizados ensaios de recuperação com o uso do isopropanol e n-propanol como solventes dispersores, onde foi avaliado a sua eficiência na recuperação dos analitos.

3.6.3 Massa da amostra

Levando em consideração a baixa concentração dos analitos estudados, foi avaliada a possibilidade da utilização de diferentes massas do óleo, sendo estas 2,5 g;

5 g; e 10 g. Para a realização deste e dos outros ensaios foi realizada a homogeneização da amostra, prévio a pesagem, por meio de agitação manual por 1 minuto, logo foi filtrada e armazenada num recipiente previamente descontaminado.

3.6.4 Proporção de solventes na mistura

Após ter determinado o solvente extrator e dispersor a serem utilizados, foi avaliada a proporção de cada um desses na mistura. Para isto foram testadas as proporções de solvente dispersor/extrator 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (v/v) (dispersor:extrator).

3.6.5 Volume da mistura dispersor/extrator

Após a identificação da proporção de solventes com maior recuperação, foi avaliada a aplicação desses em distintos volumes, visando a maior recuperação dos analitos por meio de ensaios com volumes da fase contendo a mistura dispersor/extrator variando entre 0,25; 0,5; 1 e 1,5 mL.

3.6.6 Tempo de centrifugação

Para a avaliação do uso da etapa de centrifugação foram testados os tempos de 5, 10 e 15 min, assim como a recuperação dos analitos em amostras não centrifugadas.

3.6.7 Temperatura do banho

Em relação a temperatura do banho de água foram testadas temperaturas de 40, 60 e 80 °C, assim como a temperatura ambiente (25 °C). Para a escolha das temperaturas foram levados em consideração os respectivos pontos de ebulição, dos solventes dispersores sendo estes 82,5 e 97 °C para o isopropanol e n-propanol respectivamente.

3.7 Análise estatística

Para o registro de todos os dados foi utilizado o programa de planilhas *Excel*. O nível de confiança para todos os testes foi estabelecido em 95% e as análises foram realizadas mediante o programa *GraphPad InStat 3*. As análises estatísticas realizadas foram o teste t de Student para comparação entre 2 tratamentos e o teste ANOVA, junto com o teste de Tukey-Kramer para 3 ou mais tratamentos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Otimização dos parâmetros para extração de Fe E Cu

Antes do início da otimização das condições, foram escolhidas algumas condições experimentais baseadas em dados da literatura para amostras semelhantes, já que não há estudos para óleos vegetais isolantes usando a RP-DLLME. A partir dos resultados das buscas bibliográficas sobre estudos realizados com a RP-DLLME que se encontram na Tabela 3, foram identificadas as aplicações em amostras e analitos similares, e seus principais parâmetros aplicados encontram-se sintetizados na Tabela 6. Assim, estes dados foram utilizados para definir as condições iniciais dos experimentos.

Tabela 6 - Principais parâmetros em estudos com a RP-DLLME para amostras similares

Autor/Ano	Amostra	Massa	Analito	Solvente extrator	Solvente dispersor	Técnica Analítica
Lourenço, et al 2019	Biodiesel	10 g	Na, K, Ca e Mg	300 µL HNO ³ 2,0mol L ⁻¹	700 µL n-propanol	F AAS
Kalschne et al 2020	HVF (Gordura vegetal hidrogenada)	5 g	Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	300 µL HNO ³ 2,0 mol L ⁻¹	700 µL n-propanol	F AAS/GFAAS
Kalschne et al 2019	Óleo de peixe	10 g	Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	300 µL HNO ³ 2,0 mol L ⁻¹	700 µL n-propanol	ICP-OES
Souraddin et al	Óleo de peixe e manteiga	2 g	Cd(II) e Zn(II)	400 µL HNO ³ 3%	750 µL ácido glicólico: ácido mandélico 2:1	F AAS
Takashima 2017	Biodiesel	3,5 g	Cu, Cr e Ni	100 µL HNO ³ 5%	400 µL Isopropanol	ETAAS
Dos Reis 2018	Óleos vegetais	5 g	Fe, Mg e Zn	500 µL HNO ³ 1%	500 µL Isopropanol	F AAS
Özzybek et al 2020	Óleo de peixe e azeite de oliva	3 g	Cd	150 µL de H ₂ O	300 µL 2-propanol	SQT-F AAS

Fonte: autoria própria (2022)

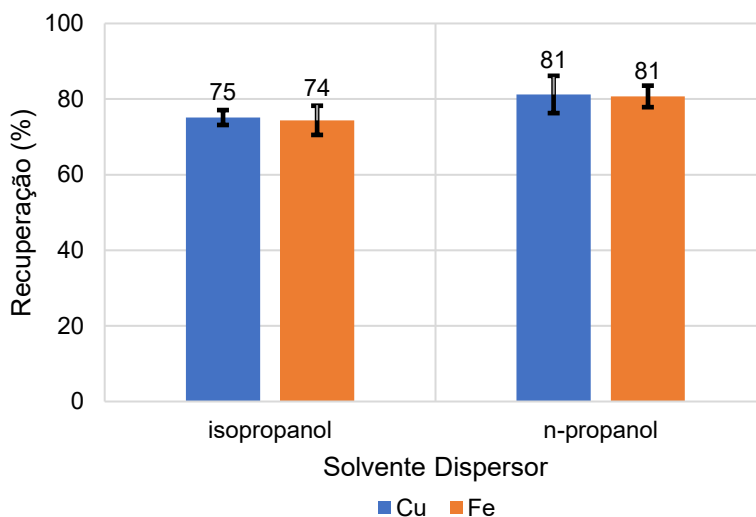
As condições delimitadas foram: 5 g da amostra, 20 min de aquecimento ($80 \pm 5^\circ\text{C}$), 1 mL de mistura extratora contendo 300 μL de HNO_3 1 mol L^{-1} como extrator e 700 μL de isopropanol como solvente dispersor, agitação manual 15 s após injeção da solução e centrifugação 15 min (6000 RPM). Com o uso dessas condições os resultados obtidos produziram baixos níveis de recuperação, principalmente para Fe (<50 %), e por isto foi conduzida uma série de outros experimentos. Assim, foi avaliado o uso de HCl (1 mol L^{-1}) como solvente extrator junto com a adição de agitação manual por 1 min após a injeção dos solventes extrator-dispersor. Estas mudanças tiveram um efeito fortemente positivo na recuperação tanto de Fe como Cu, e por este motivo foram incluídos nas condições iniciais para a realização da otimização dos parâmetros determinados.

Desta forma as condições iniciais para o início dos testes de otimização foram: 5 g da amostra, 20 min de aquecimento ($80 \pm 5^\circ\text{C}$), 1 mL de mistura extratora contendo 300 μL de HCl 1 mol L^{-1} como extrator e 700 μL de isopropanol como solvente dispersor, agitação manual 1 min após injeção da solução e centrifugação 15 min (6000 RPM).

4.1.1 Tipo de solvente dispersor

A característica mais importante na escolha do solvente dispersor é sua miscibilidade tanto no solvente extrator como na amostra (HASHEMI, 2009). É possível observar este efeito na formação de gotículas dispersas na amostra após a injeção da mistura do solvente extrator/dispersor, o que aconteceu para os dois solventes testados. Desta forma, para a escolha do solvente dispersor mais efetivo para óleos vegetais isolantes, foram avaliados isopropanol e n-propanol, através da adição de 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cu e Fe (Figura 5). A escolha da condição foi feita com base na condição que mais aproximou de 100% de recuperação, e o dispersor escolhido será utilizado para as seguintes análises.

Figura 5 - Efeito do tipo de solvente dispersor sobre a extração e pré-concentração de Fe e Cu



Condições experimentais: 5 g da amostra, 20 min de aquecimento ($80 \pm 5^\circ\text{C}$), 1 mL de mistura contendo 700 μL de solvente dispersor isopropanol/n-propanol e 300 μL de HCl 1 mol L^{-1} como extrator, agitação manual 1 minuto após injeção da solução. Centrifugação 15 min 6000 RPM (n=4).

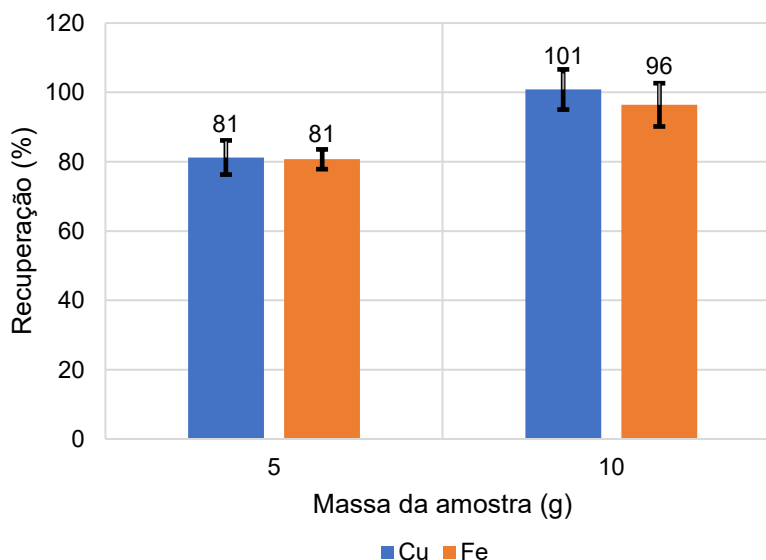
Fonte: autoria própria (2022)

Como é possível observar na Figura 5, o n-propanol obteve melhores valores de recuperação, com 81% de recuperação comparado aos 75 e 74% do isopropanol para Cu e Fe respectivamente. Apesar desta diferença não ter significância estatística (teste t de Student, nível de confiança de 95%), o n-propanol foi escolhido devido a sua maior recuperação, que se encaixa com a faixa de valores de recuperação estabelecida pelo INMETRO, de 80 a 120% de recuperação. Desta forma os ensaios subsequentes tiveram o n-propanol como solvente dispersor. Na literatura ambos solventes tem sido utilizados em aplicações de RP-DLLME e posterior determinação de metais por F AAS para amostras oleosas, como é o caso de Lourenço, et al (2019) onde foram determinados Na, K, Ca e Mg em Biodiesel, com a utilização de 700 μL de n-propanol como solvente dispersor, e, por outro lado, dos Reis (2017), determinou Fe, Mg e Zn em óleos vegetais utilizando 500 μL de Isopropanol como solvente dispersor.

4.1.2 Massa da amostra

Devido à baixa concentração de analitos encontradas nos óleos, de entre 0,069 e 0,082 $\mu\text{g/g}$ para o Cu e 0,282 e 0,324 para o Fe na amostra utilizada para o primeiro teste, foi estudada a possibilidade de utilização de uma massa maior. Esta é uma das vantagens da RP-DLLME, que possibilita trabalhar com maiores quantidades de analito nas amostras. Ao mesmo tempo, a utilização de massas maiores reduz os LD e LQ, de grande importância ao estudar elementos metálicos em concentrações de $\mu\text{g/g}$. Desta forma, foram realizados ensaios de recuperação para as massas 2,5; 5 e 10 g (Figura 6).

Figura 6 - Efeito da massa da amostra sobre a extração e pré-concentração de Fe e Cu



Condições experimentais: 5 e 10 g da amostra, 20 min de aquecimento ($80 \pm 5^\circ\text{C}$), 1 mL de mistura contendo 700 μL n-propanol como solvente dispersor e 300 μL de HCl 1 mol L^{-1} como extrator, agitação manual 1 minuto após injeção da solução. Centrifugação 15 min 6000 RPM ($n=4$).

Fonte: autoria própria (2022)

Com o uso de 2,5 g não houve uma completa separação das fases e nem sedimentação da fase aquosa, portanto não foi possível realizar o processo de extração. Com o uso de 5 g, as recuperações foram de 81% para ambos os analitos, enquanto para 10 g os valores foram 101 e 96 %, para Cu e Fe, respectivamente (Figura 6). A análise estatística dos dados foi realizada com o uso do teste t de Student, com nível de

confiança de 95%. Quando aplicamos um teste t de Student procuramos saber se há evidências suficientes para dizer que a diferença entre as médias de dois grupos é estatisticamente significativa, desta forma valores de p menores que 0,05 indicam que podemos rejeitar a hipótese nula, que indicava que esta diferença era resultado do acaso e, portanto, afirmar que há uma diferença estatística entre os grupos. Neste caso, o resultado foi de $p = 0,0021$ e $p = 0,0061$, para o Cu e Fe respectivamente, o que indica que as recuperações para Cu e Fe foram significativamente maiores usando a massa de 10g. Desta forma, os experimentos subsequentes foram conduzidos empregando 10 g de amostra.

O limitante na escolha das condições aplicadas foi a capacidade volumétrica dos tubos de polipropileno (15 mL) já que 10 g da amostra ocuparam aproximadamente um volume de 12 mL, sendo necessária ainda a adição da mistura dos solventes. Estudos prévios com RP-DLLME para óleos vegetais, optaram por realizar as análises com 5 g de amostra (REIS, 2018; SANTOS, 2017), porém, neste caso a utilização de 10 g da amostra mostrou-se significativamente superior, alcançando resultados bem próximos do 100% da recuperação.

4.1.3 Proporção dispersor/extrator

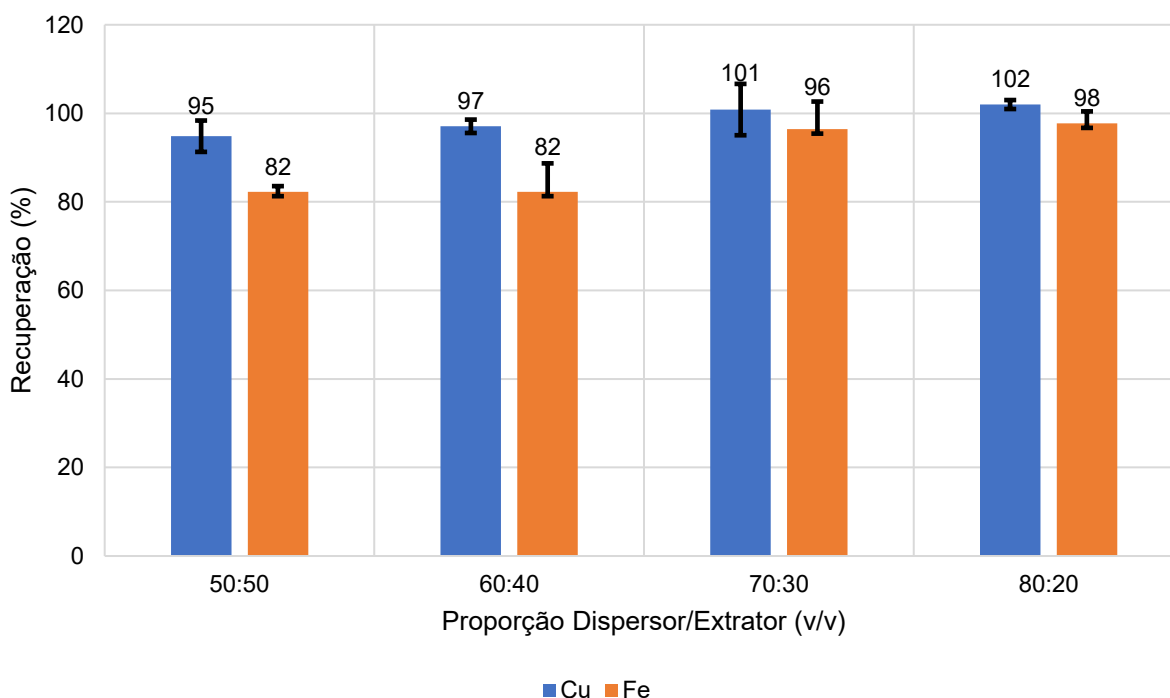
Tanto variações no solvente dispersor, quanto do extrator geram variações no volume da fase sedimentada, por isto, para estudar o efeito dessas variáveis na recuperação é necessário estudar simultaneamente as quantidades de ambos os solventes (MARTINS et al., 2012). O volume do solvente dispersor e a massa de amostra determinam o fator de pré-concentração, sendo que com o aumento do volume do solvente resulta em uma diminuição do fator de pré-concentração.

Durante a avaliação na proporção dos solventes, foi necessário levar em conta uma série de fatores. Em primeiro lugar, o volume do solvente dispersor não pode ser muito baixo, já que é necessário que este disperse o solvente extrator por toda a amostra, efeito visível mediante a formação da turbidez em toda a amostra (BIRJANDI, 2008). Por outro lado, um aumento no volume do solvente extrator, aumenta o volume da fase sedimentada, o que por um lado facilita sua extração, porém gera uma diminuição no

fator de enriquecimento (MARTINS et al., 2012; BIRJANDI et al., 2008; ANTHEMIDIS, IOANNOU, 2009). Desta forma, de acordo com Martins et al. (2012), é necessário garantir um volume da fase sedimentada suficiente para a realização das análises, assim como também um fator de pré-concentração o mais alto possível.

Assim, foram realizados testes com as proporções de solvente dispersor:extrator: 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (Figura 7).

Figura 7 - Efeito da proporção dispersor/extrator sobre a extração e pré-concentração de Fe e Cu



Condições experimentais: 10 g da amostra, 20 min de aquecimento ($80 \pm 5^\circ\text{C}$), 1 mL de mistura contendo 500/600/700/800 μL n-propanol como solvente dispersor e 500/400/300/00 μL de HCl 1 mol L^{-1} como extrator, correspondendo às proporções 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (v/v) respectivamente, agitação manual 1 minuto após injeção da solução. Centrifugação 15 min 6000 RPM (n=4).

Fonte: autoria própria (2022)

Os resultados obtidos apresentaram bons níveis de recuperação para ambos os analitos (Figura 7), estando todos os valores dentro dos valores estabelecidos pelo INMETRO (recuperações entre 80 e 120%) para ensaios de recuperação. Quando temos 3 ou mais tratamentos o teste estatístico utilizado é o ANOVA, e posteriormente o Tukey-Kramer. Se o resultado do “p” no teste ANOVA for inferior a 0,05 então podemos dizer

que há uma diferença significativa entre pelo menos uma das condições estudadas, já o teste Tukey-Kramer nos indica entre quais destas condições se encontra a ou as diferenças. Para Cu, nenhum dos tratamentos mostrou diferença significativa, com recuperações de 95, 97, 101 e 102 % respectivamente para as proporções 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (v/v). Já para Fe o Teste ANOVA teve como resultado $p = 0,0023$, indicando que há diferença significativa no nível de 95% de confiança. O teste de Tukey-Kramer foi realizado para identificar entre quais dos grupos encontra-se esta diferença, o resultado pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 - Teste de Tukey-Kramer 95 % de confiança para os valores de recuperação do Fe nos experimentos referentes as proporções dos solventes dispersor (N-propano) e extrator (HCl).

Proporções (v/v)	Recuperação Fe (%)
50:50	82,3 ± 1,3 a
60:40	91,1 ± 6,4 ab
70:30	96,4 ± 6,2 b
80:20	97,7 ± 2,7 b

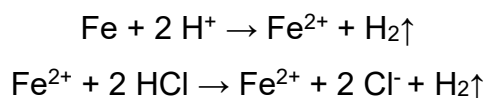
Fonte: autoria própria (2022)

Na representação gráfica do teste Tukey-Kramer a letra que se encontra depois de cada valor (a,b,c..) indica a existência ou ausência de uma diferença estatística entre estes valores, sendo que valores que compartilham uma letra não tem diferença estatística de acordo com o teste. Por exemplo, para este caso, a recuperação obtida com a proporção 50:50 de 82,3 (a) não tem diferença com a proporção 60:40 (ab) e sim é estatisticamente diferente dos resultados das proporções 70:30 de 96,4 (b) e 80:20 de 97,7 (b), enquanto, o resultado da proporção 60:40 de 91,1 (ab), não possui diferença significativa com nenhum dos outros grupos já que é representado tanto pela letra “a” como a “b”. Assim, é possível observar na Tabela 7, que as proporções de 70:30 e 80:20 tiveram recuperações de Fe significativamente melhores com 96,4 e 97,7% respectivamente, comparadas a proporção de 50:50 com 82,3 %. Entre as proporções 60:40, 70:30 e 80:20 (v/v) não houve diferenças significativas. Desta forma, foi escolhida a proporção de 80:20 (v/v) já que quanto menor a quantidade do solvente extrator maior

é o fator de enriquecimento e ao mesmo tempo, foi o resultado que apresentou o menor desvio padrão.

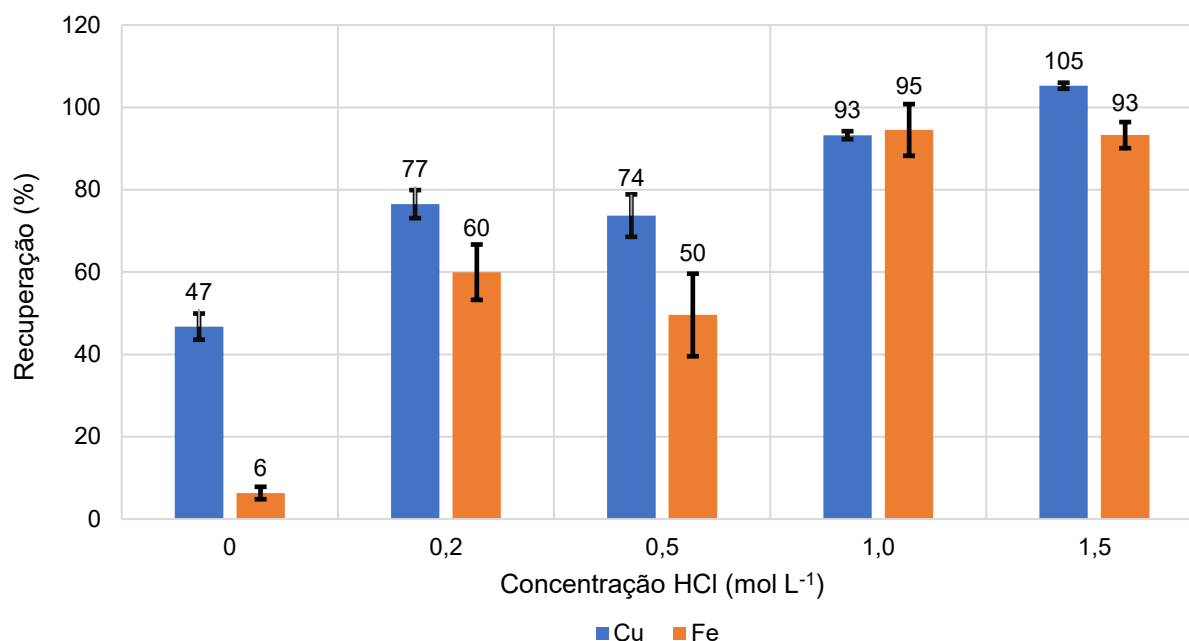
4.1.4 Concentração do solvente extrator

Durante os testes preliminares, os solventes HCl e HNO₃ usados na concentração de 1 mol L⁻¹, se mostraram eficientes para o processo da RP-DLLME, já que ambos conseguiram a formação da fase turva e a sedimentação da fase aquosa após a centrifugação. Porém, as recuperações de Fe com HNO₃ se encontravam abaixo dos 50%. Através da substituição do HNO₃, solvente comumente utilizado na RP-DLLME para elementos metálicos, pelo HCl como o solvente extrator, foi possível observar um aumento na recuperação do Fe desde <50% até \cong 70% e portanto, foi escolhido o HCl para a realização dos demais experimentos. A escolha do HCl como solvente extrator alternativo foi baseada na sua previa utilização em uma aplicação de RP-DLLME (FERNANDEZ, 2018), assim como também pelo seu conhecido potencial de solubilização do Fe, que segue a seguinte reação:



Fonte: SILVA et al., 1990.

Para a avaliação da concentração do solvente extrator, foi fixado o volume em 200 μ L e avaliado o uso de água ultrapura e soluções de 0,2; 0,5; 1 e 1,5 mol L⁻¹ de HCl. Seguindo o procedimento, 10 g das amostras com e sem adição de Cu e Fe foram pesadas e aquecidas a 80 °C por 20 min, após, foi feita a injeção de 1 mL mistura dispersor [n-propanol 80% (v/v)] e extrator (HCl nas concentrações 0,2; 0,5; 1 e 1,5 mol L⁻¹) seguido de agitação manual por 1 min. As amostras foram imediatamente levadas para centrifugação por 20 min a 6000 RPM. As fases sedimentadas foram extraídas e as concentrações de Cu e Fe foram determinadas por FAAS. Os resultados referentes a estes ensaios podem ser observados na Figura 8.

Figura 8 - Efeito da concentração do solvente extrator na extração e pré-concentração de Fe e Cu

Condições experimentais: 10 g da amostra, 20 min de aquecimento ($80 \pm 5^\circ\text{C}$), 1 mL de mistura contendo 800 μL n-propanol como solvente dispersor e 200 μL de HCl nas concentrações: 0 (água ultrapura no lugar do HCl); 0,2; 0,5; 1 e 1,5 mol L⁻¹ como extrator, agitação manual 1 minuto após injeção da solução. Centrifugação 15 min 6000 RPM (n=4).

Fonte: autoria própria (2022)

Conforme mostrado na Figura 8, apenas as soluções de concentrações de 1 e 1,5 mol L⁻¹ de HCl obtiveram resultados dentro da faixa de recuperação recomendada pelo INMETRO, com valores de 93 e 105 % para o Cu e 95 e 93 % para o Fe. Desta forma, para a escolha da melhor concentração foram realizados os testes estatísticos (Tabela 8).

Tabela 8 - Teste de Tukey-Kramer 95 % de confiança para os valores de Recuperação do Cu e Fe nos ensaios referentes à concentração do solvente extrator

Concentração (mol L ⁻¹)	Recuperação Cu (%)	Recuperação Fe (%)
água ultrapura	46,8 \pm 3,2 a	6,33 \pm 1,5 a
0,2	76,5 \pm 3,4 b	60,0 \pm 6,7 b
0,5	73,7 \pm 5,2 b	49,6 \pm 10 b
1,0	93,3 \pm 1,0 c	94,5 \pm 6,3 c
1,5	105 \pm 0,7 d	93,3 \pm 3,2 c

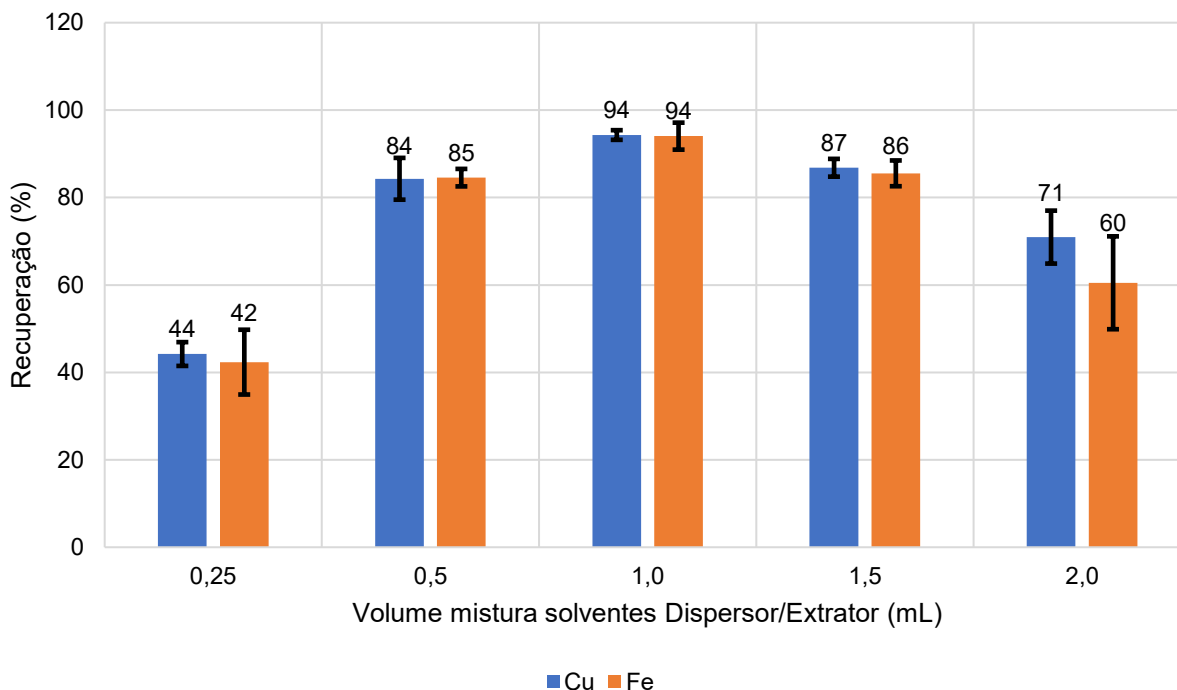
Fonte: autoria própria (2022)

Primeiramente, o teste ANOVA com resultado do $p < 0,005$ nos permitiu saber que de fato há uma diferença estatística entre os resultados obtidos nas diferentes condições, e por último, o teste de Tukey-Kramer nos permitiu saber entre quais grupos se encontram estas diferenças, no nível de 95% de confiança. Na Tabela 8, é possível observar que as médias de recuperação para o Fe das concentrações 1 e 1,5 mol L⁻¹ de HCl não possuem uma diferença estatística, já para o Cu sim é possível observar uma diferença significativa, e por isto que a concentração de 1,5 mol L⁻¹ foi a escolhida.

4.1.5 Volume da mistura dos solventes dispersor/extrator

Após ter ajustado os tipos de solventes, sua concentração e proporção na mistura, foi estudado qual o volume desta mistura de solventes que propicia uma maior recuperação de analitos. Desta forma, a mistura dos solventes composta por 20% (v/v) de HCl 1,5 mol L⁻¹ e 80% (v/v) de n-propanol foi testada nos volumes: 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mL. A utilização de 0,25 mL resultou em uma fase sedimentada extremadamente pequena, o que dificultou o processo de remoção e resultou nos níveis mais baixos de detecção de ambos analitos. Isto se deve a que, o volume da fase sedimentada e portanto, a facilidade na extração são diretamente afetados pelo volume do ácido utilizado. Por outro lado, a utilização de 2 mL, nas condições determinadas não foi compatível com a metodologia do RP-DLLME, já que a porção aquosa que deveria estar sedimentada ficou acima da amostra, mesmo após a centrifugação, não apresentou uma completa separação das fases. Estes acontecimentos dificultaram a extração da fase aquosa, o que resultou em baixas recuperações. Já para os volumes 0,5; 1,0 e 1,5 o procedimento a separação das fases e coleta da fase aquosa aconteceu como esperado, e assim, recuperações entre 84% a 94% foram obtidas, que podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 - Efeito do volume da mistura dispersora/extratora na extração e pré-concentração de Fe e Cu.



Condições experimentais: 10 g da amostra, 20 min de aquecimento ($80 \pm 5^\circ\text{C}$), volume da mistura dispersor/extrator variando entre: 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mL contendo 80% (v/v) de n-propanol como solvente dispersor e 20% (v/v) de HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ como extrator, agitação manual 1 minuto após injeção da solução. Centrifugação 15 min 6000 RPM (n=4).

Fonte: autoria própria (2022)

De acordo com os resultados mostrados na Figura 9, os resultados dos ensaios de recuperação foram de 44, 84, 94, 87 e 71% para o Cu e 42, 85, 94, 86 e 60% para o Fe, respectivamente para os volumes 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0. O teste ANOVA resultou em um $p < 0,05$ indicando a diferença estatística entre os grupos. Para o Fe o volume de 1 mL teve a maior recuperação com 94% (Tabela 9), porém, os volumes 0,5; 1,0 e 1,5 não tiveram uma diferença estatisticamente significativa. Para o Cu o volume de 1 mL foi novamente quem apresentou a maior recuperação com valores de 94%, mas sem diferença estatística sobre a concentração de 1,5 mL. Assim sendo o volume de 1 mL foi o escolhido, tendo os maiores níveis de recuperação para Fe e Cu.

Tabela 9 - Teste de Tukey-Kramer 95 % de confiança para os valores de recuperação de Cu e Fe nos ensaios referentes ao volume da mistura dos solventes dispersor e extrator

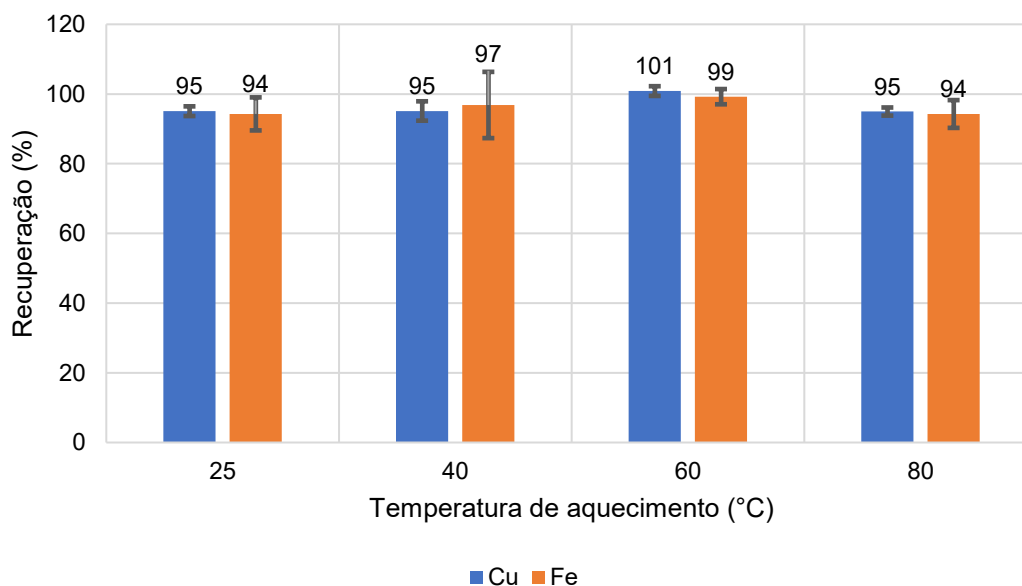
Volume (mL)	Média recuperação Cu (%)	Média recuperação Fe (%)
0,25	44,2 ± 2,7 a	42,4 ± 7,4 a
0,5	84,3 ± 4,8 b	84,6 ± 2,0 b
1	94,3 ± 1,1 c	94,0 ± 3,1 b
1,5	86,8 ± 2,0 bc	85,5 ± 3,0 b
2,0	70,9 ± 6,1 d	60,5 ± 10,6 c

Fonte: autoria própria (2022)

4.1.6 Temperatura do banho

A temperatura usada em todos os testes realizados até o momento foi de 80 °C, a máxima permitida pelo equipamento utilizado. A fim de verificar se os mesmos níveis de recuperação poderiam ser alcançados com temperaturas menores, e se a temperatura de aquecimento das amostras tinha um efeito nos níveis de recuperação, foram realizados ensaios de recuperação nas seguintes temperaturas: 40, 60 e 80 °C e em temperatura ambiente (25 °C).

Figura 10 - Efeito da temperatura do banho na extração e pré-concentração de Fe e Cu



Condições experimentais: 10 g da amostra, 20 min de banho de água (25-Temperatura ambiente; 40; 60 e 80 ± 5°C), volume da mistura 1 mL contendo 80% (v/v) de n-propanol como solvente dispersor e 20 %

(v/v) de HCl 1,5 mol L⁻¹ como extrator, agitação manual 1 minuto após injeção da solução. Centrifugação 15 min 6000 RPM (n=4).

Fonte: autoria própria (2022)

Para todos os valores estudados, os resultados foram satisfatórios, com níveis de recuperação de 95, 95, 101 e 95% para Cu e 94, 97, 99 e 94 % para Fe para as temperaturas 25, 40, 60 e 80°C, respectivamente, e todos foram acima dos 90% (Figura 10).

Tabela 10 - Teste de Tukey-Kramer 95 % de confiança para os valores de Recuperação do Cu nos ensaios referentes à temperatura de aquecimento

Temperatura (°C)	Média recuperação Cu (%)
25	95,1 ± 1,4 a
40	95,1 ± 2,8 a
60	101 ± 1,4 b
80	95,0 ± 1,2 a

Fonte: autoria própria (2022)

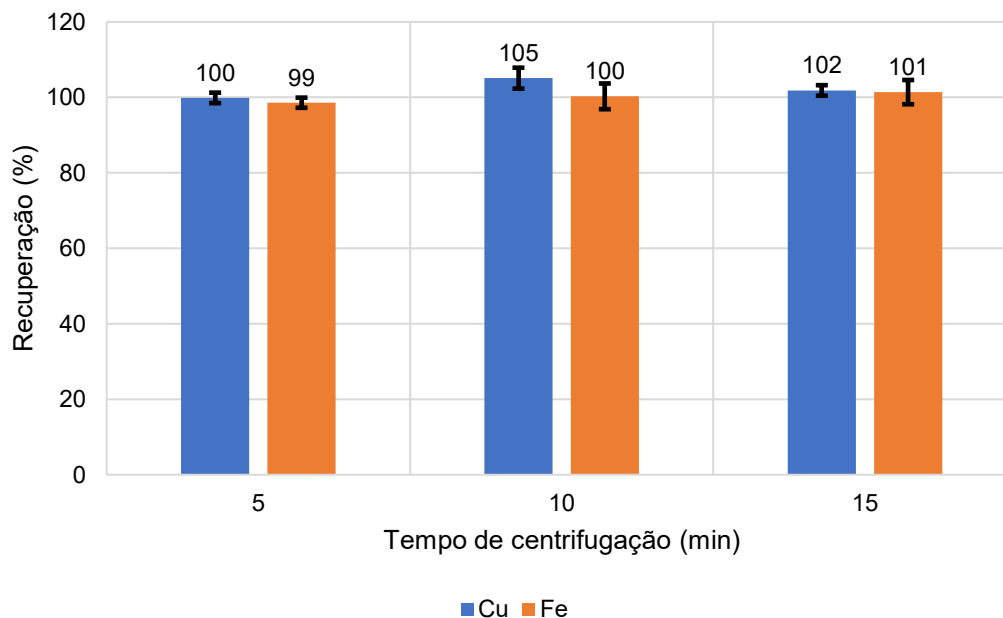
O teste ANOVA teve um resultado significativo ($P < 0,05$) apenas para o Cu, sendo possível verificar mediante o teste de Tukey-Kramer, que a temperatura de 60°C teve resultados significativamente maiores de recuperação de Cu do que as outras (Tabela 10). Desta forma, a temperatura de 60°C foi a escolhida. Outros trabalhos empregando a RP-DLLME coincidem no aumento das recuperações com o emprego do aquecimento prévio das amostras (Kalschne et al., 2019; Lourenço et al., 2019; Özzeybek et al., 2020). Este efeito pode ser devido à diminuição na viscosidade das amostras causada pela temperatura, além de permitir mais controle sobre os experimentos quando comparado à temperatura ambiente.

4.1.7 Tempo de centrifugação

A última condição estudada como parte dos testes de otimização, foi o tempo de centrifugação. Até o momento, os ensaios eram realizados com 15 min de centrifugação obtendo resultados quantitativos. A centrifugação foi necessária neste processo, já que facilitou a separação das fases, porém, se tempos menores resultassem em resultados

próximos de recuperação, estes seriam preferidos, já que gerariam uma diminuição no consumo energético gerado pelo método proposto. Por isto, foram comparados os tempos de centrifugação de 5, 10 e 15 min (Figura 11).

Figura 11 - Efeito do tempo de centrifugação na extração e pré-concentração de Fe e Cu



Condições experimentais: 10 g da amostra, 20 min de aquecimento ($60 \pm 5^\circ\text{C}$), volume da mistura 1 mL contendo 80% (v/v) de n-propanol como solvente dispersor e 20% (v/v) de HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ como extrator, agitação manual 1 minuto após injeção da solução. Centrifugação 5; 10 e 15 min 6000 RPM (n=4).

Fonte: autoria própria (2022)

Os resultados dos ensaios de recuperação para o tempo de centrifugação foram 100, 105 e 102% para Cu e 99, 100 e 101% para o Fe, respectivamente para os tempos 5, 10 e 15 min. Neste caso o teste de ANOVA indicou uma diferença estatística apenas nas recuperações de Cu, portanto, foi realizado o teste de Tukey-Kramer com 95% de confiança para estes valores (Tabela 11).

Tabela 11 - Teste de Tukey-Kramer 95% de confiança para os valores de Recuperação do Cu nos ensaios referentes a temperatura de aquecimento

Tempo (min)	Média recuperação Cu (%)
5	$99,9 \pm 3,4$ a
10	$105 \pm 1,5$ b

15

102 ± 1,6 ab

Fonte: autoria própria (2022)

Analisando os resultados, é possível dizer que os tempos de 10 e 15 min geraram os maiores valores de recuperação em comparação com 5 min (Tabela 11). Apesar dos tempos de 10 e 15 min não terem diferença significativa, foi escolhido o tempo de 10, devido ao menor consumo energético gerado pelo menor tempo de aquecimento.

4.2 Condições finais para aplicação de RP-DLLME em óleo vegetal isolante

Após a otimização de todos os parâmetros pré-definidos, ficaram estabelecidas as condições ideais para a aplicação do RP-DLLME como método de preparo de amostras para óleo vegetal isolante, para posterior determinação de Fe e Cu por FAAS. Na Tabela 12 é possível observar as condições ideais para cada um dos parâmetros estudados.

Tabela 12 - Resultados das otimizações para o preparo de amostras por RP-DLLME para posterior determinação de Fe e Cu em óleo vegetal isolante

Parâmetros	Condição
Massa de amostra	10 g
Solvente extrator	200 µL HCl 1,5 mol L ⁻¹
Solvente dispersor	800 µL de n-propanol
Aquecimento	60 °C, 20 min
Agitação manual	1 min
Centrifugação	10 min, 6000 RPM

Fonte: autoria própria (2022)

4.3 Validação do método RP-DLLME

Para a validação do método, foram seguidas as recomendações do INMETRO (2020), sendo assim avaliados os parâmetros de seletividade, linearidade/sensibilidade, LD, LQ, exatidão e repetitividade.

Primeiramente, para a avaliação da linearidade/sensibilidade foram realizadas curvas de calibração externa mediante adição de soluções de referência individual de Fe e Cu (Specsol[®], Brasil) nas concentrações 0,1 a 2,0 mg L⁻¹, preparadas com HNO₃ 0,5% (v/v). Resultados estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros da linearidade para Cu e Fe

Analito	R ²	Equação da reta	Faixa Linear mg L ⁻¹
Cu	0,9995	y= 0,1051x + 0,0008	0,1 - 2,0
Fe	0,9991	y= 0,0813x + 0,0007	0,1 - 2,0

Fonte: autoria própria (2022)

É possível observar na Tabela 13, que o coeficiente de determinação (R²) foi de 0,9995 e 0,9991 para Cu e Fe respectivamente, indicando assim uma correlação linear, onde mais de 99% da variação nas absorvâncias se encontra explicada pelas mudanças nas concentrações.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), foram determinados de acordo ao proposto pelo INMETRO (2010), mediante os cálculos dispostos a seguir. O número de medições realizadas foi de n = 10, sendo 7 o mínimo recomendado para cada um dos analitos.

$$LD = X + 3x s$$

$$LQ = X + 10x s$$

Sendo “X” a média de 10 medidas de concentração e “s” o desvio padrão.

O branco correspondeu à mistura da solução extrator/dispersor utilizada nos ensaios de recuperação e HNO₃ 0,5% na proporção de 1:1 (v/v). Na Tabela 14 é possível observar os resultados de LD e LQ para o método desenvolvido.

Tabela 14 - Resultados de LD e LQ para o método proposto

Analito	LD $\mu\text{g g}^{-1}$	LQ $\mu\text{g g}^{-1}$
Cu	0,013	0,019
Fe	0,013	0,035

Fonte: autoria própria (2022)

Os LD obtidos com o método desenvolvido (Tabela 14), foram considerados baixos quando comparados ao método oficial proposto pela ASTM na norma D7151-15, onde o LD é de 0,1 e 0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu e Fe respectivamente (ASTM, 2015).

A exatidão do método foi estudada mediante a realização de ensaios de recuperação com a adição de analitos em 3 níveis ou concentrações, sendo estes baixo (0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$), médio (1 $\mu\text{g g}^{-1}$) e alto (5 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Tabela 15). Estes ensaios foram aplicados em 5 amostras de óleo vegetal isolante, caracterizadas por possuírem diferentes níveis de contaminação. Ensaios prévios em cada uma das amostras disponíveis definiram quais dos ensaios seriam realizados em cada caso, realizando unicamente adições de analito superiores aos níveis que já se encontravam presentes nas amostras. De acordo com o INMETRO (2020), os resultados dos ensaios de recuperação devem se enquadrar dentro da faixa de 80 a 120%, para o método ser considerado válido.

Tabela 15 - Recuperação de Fe e Cu em 3 níveis de concentração (n=5)

Analito	Amostra					
	ON	OU2	OU3	OU4	OMU	
Recuperação %						
0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu	94,6 \pm 4,4	-	-	-	-
	Fe	91,6 \pm 5,4	-	-	-	-
1 $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu	105 \pm 1,5	102 \pm 1,1	-	-	-
	Fe	100 \pm 3,4	108 \pm 7,1	-	-	-
5 $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu	99,2 \pm 3,2	109 \pm 1,6	96,8 \pm 3,0	108 \pm 2,8	91,3 \pm 4,6
	Fe	101 \pm 6,7	86,8 \pm 3,8	92,5 \pm 6,6	80,9 \pm 4,3	109 \pm 6,9

Fonte: autoria própria (2022)

Para todos os casos analisados, os resultados foram na faixa entre 80 e 110% (Tabela 15), confirmando a exatidão do método. Para os ensaios com adição de $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$, os resultados se encontraram na faixa de 92 a 95%, já para os ensaios com adição de $1 \mu\text{g g}^{-1}$, as recuperações oscilaram entre 100 e 108% e por último, os ensaios com adição de $5 \mu\text{g g}^{-1}$ obtiveram recuperações na faixa de 81 até 109%.

4.3.1 Comparação entre RP-DLLME e EIEB

O método de extração envolvendo a extração induzida por quebra de emulsão tem sido usado como método de preparo de amostras para a extração de metais, tanto em óleos vegetais (CERQUEIRA et al 2022; Bakircioglu et al., 2014) como em óleos minerais isolantes (CALDAS et al., 2014; CASELLA et al., 2018). Para esta comparação, foi utilizado o método desenvolvido por CALDAS em 2014, e adaptado por WENDT (2021) para determinação de Fe e Cu em óleo mineral isolante, assim como o método de RP-DLLME desenvolvido neste trabalho, os quais foram aplicados simultaneamente em 5 amostras de óleo vegetal isolante. As determinações dos analitos se realizaram mediante F AAS e os resultados das análises se encontram nas Tabelas 16 e 17.

Para a realização do procedimento da EIEB, foram pesados 5 g do óleo vegetal, aos quais foi adicionado 1 mL de uma solução de HNO_3 30% e TWEEN 20 5%. Após a adição da solução, as amostras foram primeiramente agitadas manualmente de forma vigorosa e logo levadas para homogeneização por 15 min. Após, a emulsão foi formada e então as amostras foram colocadas em banho maria até ocorrer a quebra da emulsão. Finalmente, a porção aquosa foi extraída (aproximadamente 1 mL) e foi feita a determinação dos analitos for FAAS.

Tabela 16 - Comparação dos métodos de RP-DLLME e EIQE para as amostras de óleo vegetal isolante (n=5)

Analito	Método de Preparo	Amostra / Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$				
		ON	OU2	OU3	OU4	OMU
Cu	RP-DLLME	$0,248 \pm 0,004$	$0,259 \pm 0,025$	$0,698 \pm 0,008$	$0,093 \pm 0,002$	$1,75 \pm 0,024$
	EIEB	$0,237 \pm 0,004$	$0,148 \pm 0,014$	$0,655 \pm 0,011$	$0,085 \pm 0,001$	$1,75 \pm 0,055$
Fe	RP-DLLME	$0,262 \pm 0,023$	$1,57 \pm 0,025$	$6,32 \pm 0,127$	$1,47 \pm 0,043$	$18,0 \pm 0,650$
	EIEB	$0,259 \pm 0,025$	$1,46 \pm 0,299$	$6,34 \pm 0,054$	$0,984 \pm 0,083$	$13,9 \pm 0,644$

Fonte: autoria própria (2022)

Dentro das 5 amostras analisadas (Tabela 16), para os óleos “OU2”, “OU4” e “OMU” houve diferenças significativas nas quantidades dos analitos detectadas, sendo a diferença para Cu no primeiro e Fe nos restantes. Nestes casos, os valores detectados pelas amostras preparadas mediante RP-DLLME foram maiores.

Tabela 17 - Comparação dos resultados de LD e LQ

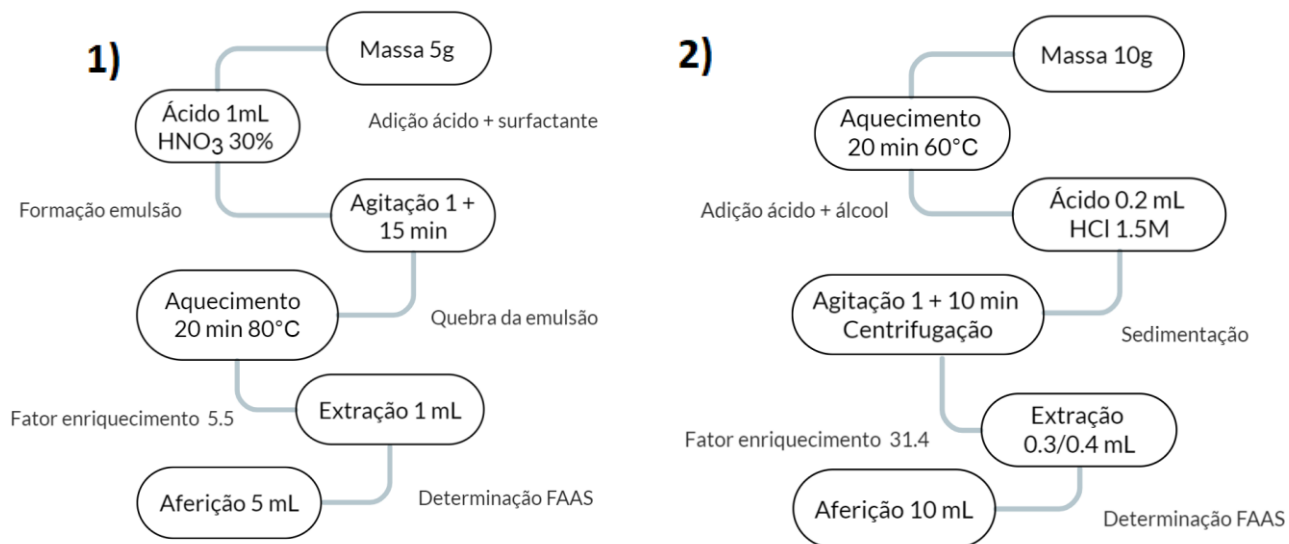
Analito $\mu\text{g g}^{-1}$	LD		LQ	
	EIQE	RP-DLLME	EIQE	RP-DLLME
Cu	0,013	0,013	0,020	0,019
Fe	0,040	0,013	0,064	0,035

Fonte: autoria própria (2022)

Em relação aos LD e LQ foi possível observar, que, enquanto os LD e LQ para o Cu são similares para ambos os métodos, no Fe apresentam uma maior diferença, com valores muito inferiores para a RP-DLLME (Tabela 17).

Na Figura 12, encontra-se um desenho esquemático de ambos os métodos usados, onde é possível observar outras diferenças nos métodos. Apesar de utilizar um agente extrator em uma concentração e quantidade muito inferior, sendo $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 0,2 mL para a RP-DLLME comparado aos 30% e 1 mL usados na EIQE, com a RP-DLLME conseguiu melhores resultados para todos os analitos e amostras analisadas. Ao mesmo tempo, a RP-DLLME precisou de uma temperatura de 60°C comparado aos 80°C da quebra de emulsão. Por último, a RP-DLLME destacou-se com um fator de enriquecimento de 31,4.

Figura 12 – Esquema das etapas dos métodos de EIQE (1) e RP-DLLME (2)

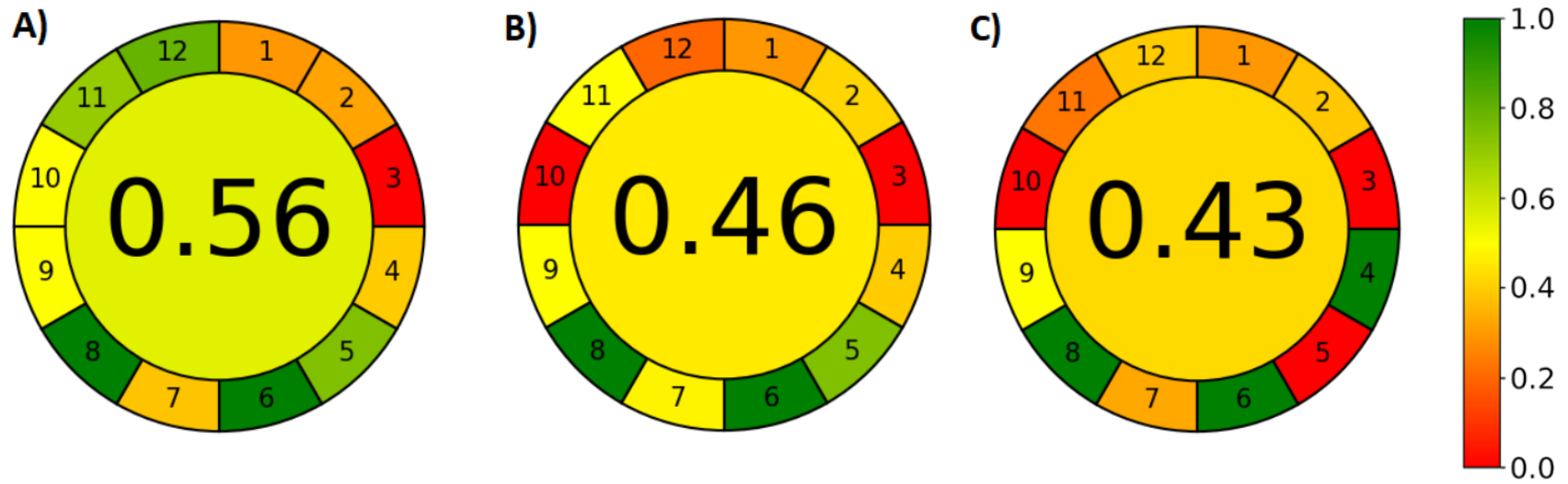


Fonte: autoria própria (2022)

5 COMPARAÇÃO DAS METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE Fe E Cu EM OLEO ISOLANTE VEGETAL DE ACORDO COM OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA ANALÍTICA VERDE

Estes métodos também foram comparados em relação aos 12 princípios da Química Analítica Verde, mediante o software AGREE - Analytical GREENnes (Figura 13), junto com a metodologia oficial estabelecida pela ASTM D7151. Esta ferramenta recentemente desenvolvida, já foi citada em 156 vezes (Crossref) e proporciona uma forma clara e fácil de interpretar os princípios da Química Analítica Verde, além de ser compreensiva, flexível e gratuita (PENA-PEREIRA et al., 2020). Para cada um dos princípios, o software concede um valor do 0 ao 1, sendo 1 o mais “verde”. Esta pontuação do 0 ao 1 é representada por uma escala cromática, onde as cores mais vermelhas indicam a discrepância da metodologia com o princípio e as cores verdes indicam a sua concordância.

Figura 13 - Características dos métodos RP-DLLME(A), EIQE (B) e ASTM D7151-15(C) de acordo com o software AGREE



Resultados da análise AGREE para A) O método de RP-DLLME proposto, B) O método de EIEB utilizado como comparação na exatidão e C) Metodologia oficial proposta pela ASTM D7151-15.

Fonte: autoria própria (2022)

O resultado da análise do software AGREE indicou uma superioridade em relação a concordância com os conceitos da Química Analítica Verde para o método RP-DLLME proposto neste trabalho (Figura 13A), com um escore de 0,56 quando comparado ao método de EIQE (Figura 13B) que obteve um escore de 0,46 e ao método oficial ASTM D7151 (Figura 13C) que obteve o escore mais baixo com 0,43.

Em relação aos primeiros três princípios, os três métodos obtiveram resultados similares, devido à necessidade de tratamentos na amostra, a massa utilizada assim como a necessidade de realizar as análises em laboratório. Em relação ao método oficial, o princípio 4, o qual se refere a quantidade de etapas que possuiu cada método é o único onde o ASTM D7151 se mostrou superior, devido a que após a diluição com querosene os analitos podem ser diretamente determinados pelo ICP-OES, e ao mesmo tempo obteve seus valores mais baixos devido á geração de resíduos tóxicos e os riscos associados ao trabalho com grande volume de substâncias tóxicas, neste caso o querosene, considerados nos princípios 11 e 12. Da mesma forma a EIQE também requer a utilização de reagentes concentrados (HNO_3). A RP-DLLME proposta consegue ser considerado um método mais verde devido a que nos permite a utilização de reagentes diluídos e em pequenas quantidades.

De forma geral, o método proposto de RP-DLLME apresenta alguns pontos com menos escore, principalmente por estarmos tratando com uma amostra oleosa junto com as necessidades intrínsecas do equipamento de detecção e a presença em níveis traço dos analitos de interesse o que faz necessárias as distintas etapas do processo. Mesmo assim, a RP-DLLME consegue manter elevados níveis de recuperação com processos mais próximos dos conceitos da química verde.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos mostram a aplicabilidade da RP-DLLME como método de preparo de amostras para posterior determinação de teores de Cu e Fe em óleo isolante vegetal por FAAS. Mediante as otimizações realizadas foi possível obter recuperações superiores a 90%, além disso este método possibilitou a utilização de um pequeno volume de ácido diluído (200 μL de HCl a 1,5 mol L^{-1}). O método proposto encontra-se dentro das especificações estabelecidas pelo INMETRO (2020) para a validação de metodologias analíticas, com valores de linearidade de $R=0,09995$ e $0,09991$ para Cu e Fe respectivamente, junto com valores de LD e LQ de 0,013 e 0,019 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cu e 0,013 e 0,035 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Fe. O método se mostrou efetivo na recuperação de Cu e Fe quando aplicado em amostras contaminadas com 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ com resultados superiores a 90% para ambos, amostras contaminadas com 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ com recuperação entre 102 e 105% para Cu e 100 e 108% para Fe e por último em amostras contaminadas com 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ com resultados de recuperação entre 91 e 109% para Cu e 81 e 109% para Fe. Quando aplicado em distintas amostras, foi possível determinar valores de Cu desde 0,095 até 1,75 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de entre 0,262 e 18,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Fe.

A exatidão adequada na determinação do Cu e Fe assim como os baixos LD e LQ conferem ao método proposto uma grande importância, devido a que em primeiro lugar como foi observado na literatura a presença destes metais, mesmo em quantidades baixas, pode afetar as propriedades dos óleos isolantes, e por outro lado, também como ferramenta no acompanhamento e determinação da hora da troca do óleo isolante vegetal.

Ainda, o método da RP-DLLME proposto conseguiu baixos níveis de detecção e alta sensibilidade mesmo com a utilização de níveis elevados de massa, baixas concentrações e quantidades de reagentes, sendo uma metodologia simples e reduzindo os riscos tanto ambientais quanto para o operador. Ao mesmo tempo, este método atende aos princípios da Química Analítica Verde.

BIBLIOGRAFIA

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. Green chemistry. **Frontiers**, v. 640, p. 1998, 1998.

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

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.

ANP (Agência Nacional Do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis). **Relatório Técnico nº 2/2016/SBQ/CPT – DF: Panorama dos óleos básicos no Brasil.** 2016. Disponível em: <http://www.simepetro.com.br/wp-content/uploads/ANP-RELATORIO-TECNICO-2-2016-SBQ-CPT-DF-PANORAMA-DOS-OLEOS-BASICOS-NO-BRASIL.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2022.

ANTHEMIDIS, A. N.; IOANNOU, K-J. G. Recent developments in homogeneous and dispersive liquid–liquid extraction for inorganic elements determination. A review. **Talanta**, v. 80, n. 2, p. 413-421, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914009006948>. Acesso em: 14 jun. 2022.

ANTUNES, S. A. **Desenvolvimento de graxas lubrificantes a partir de óleos provenientes do farelo de arroz (*Oryza sativa* L.).** 2013. 174 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis - SC, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/122744>. Acesso em: 11 feb. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15422: Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos.** Rio de Janeiro, 2015.

ASTM (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.

BAKIRCIOGLU, D. B.; TOPRAKSERVER, N.; KURTULUS, Y. B. Determination of zinc in edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure. **Food Chemistry**, v. 151, p. 219- 224, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814613017032>. Acesso em: 24 mar. 2022.

BECKER, R.; KNORR, A. An evaluation of antioxidants for vegetable oils at elevated temperatures. **Lubrication Science**, v. 8, n. 2, p. 95-117, 1996. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ls.3010080202>. Acesso em: 24 mar. 2022.

BERGSTRA, R. Green means go. **Lubes-n-Greases**.10 (11), 36–38, 2004.

BIRJANDI, A. P.; BIDARI, A.; REZAEI, F.; HOSSEINI, M. R. M.; ASSADI, Y. Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid–liquid microextraction and gas chromatography-flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1193, n. 1-2, p. 19-25, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021967308006067>. Acesso em: 15 dez. 2021.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás**. Grupo Gen-LTC, 2000.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**, v.2, 4. Ed, p. 490, 2006.

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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914012005851?via%3Dihub>. Acesso em: 13 set. 2021.

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. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23895920>. Acesso em 12 jan. 2022.

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 GFAAS employing the dilute-and-shot approach. **Fuel**, v. 105, p. 503-511, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611200823X>. Acesso em: 21 jun. 2021.

CANECA, A; PIMENTEL, M, F; GALVÃO, R, K; DA MATTA, C, E; DE CARVALHO, F, R, RAIMUNDO, I, M; PASQUINI, C; ROHWEDDER, J, J. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-pengine lubricating oils. **Talanta**. v. 70, p. 344-352, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914006001822?via%3Dihub>. Acesso em: 13 set. 2021.

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. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/6508759>. Acesso em: 13 set. 2021.

CARRAZ, F.; RAIN, P.; TOBAZEON, R. Particle-initiated breakdown in a quasi-uniform field in transformer oil. **IEEE**, v. 2, p. 1052-1063, 1995. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8881942>. Acesso em: 05 mar. 2021.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes e Lubrificação Industrial**. 1. Ed. Editora Interciência Ltda e Instituto Brasileiro de Petróleo: Rio de Janeiro, 2006.

CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; 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. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2010/JA/C0JA00035C>. Acesso em: 15 out. 2021.

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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117315041>. Acesso em: 15 out. 2021.

CHISVERT, A.; BENEDÉ, J. L.; PEIRÓ, M.; PEDRÓN, I.; SALVADOR, A. Determination of N-nitrosodiethanolamine in cosmetic products by reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction followed by liquid chromatography. **Talanta**, v.166, p. 81-86, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914017301376?via%3Dihub>. Acesso em: 28 mar. 2022.

CERQUEIRA, U.M.F., VALASQUES, G.S., SOUZA, C.T. et al. Extraction Induced by Emulsion Breaking for Ca, Fe, Mg, and Zn Determination in Edible Oils Using High-Resolution Continuous Source Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Food Anal. Methods** v.15, p. 1098–1106, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-021-02216-9>. Acesso em: 08 jan. 2022.

DELPINO, I. S. **Determinação de contaminantes em óleo diesel por ICP-OES empregando a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa**. 2017. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PR.

DIONÍSIO, A. G. G.; BASTITÃO, M. B.; SANTOS, V. B.; ICERI, T. M.; CASSIANO, N. M.; CASS, Q. B. Novas Tendências em Preparo de Amostras para Cromatografia Líquida. **Scientia Chromatographica**. v. 2, n. 3, p. 19-29, 2010. Disponível em: <https://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v2n3.pdf>. Acesso em: 13 set. 2022.

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

EPA (Environmental Protection Agency). **Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks 1990-2015**. 2017. Disponível em: <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2015>. Acesso em: 11 jun. 2021.

ERHAN, S. Z.; SHARMA, B. K.; LIU, Z.; ADHVARYU, A. Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils. **Journal of agricultural and food chemistry**. 56(19), 8919-8925, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf801463d>. Acesso em: 13 set. 2021.

FARZIN, L.; MOASSESI, M. E. Determination of metal contents in edible vegetable oils produced in Iran using microwave-assisted acid digestion. **Journal of Applied Chemical Research**, v. 8, n. 3, p. 35-43, 2014. Disponível em: https://jacr.karaj.iau.ir/article_516124.html. Acesso em: 15 out. 2021.

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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914017312778>. Acesso em: 05 jan. 2022.

FERNÁNDEZ-FEAL, M. C., FERNÁNDEZ-FEAL, M. L., SÁNCHEZ-FERNÁNDEZ, L. R., & PÉREZ-PRADO, J. R. Study of Metal Concentration in Lubricating Oil with Predictive Purposes. **Current Journal of Applied Science and Technology**, 27 (6), pp. 1-12, 2018. Disponível em: <https://journalcjast.com/index.php/CJAST/article/view/1727>. Acesso em: 15 out. 2021.

FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, M. L. Atomic Emission Spectrometry, Inductively Coupled Plasma. In: WORSFOLD, P., TOWNSHEND, A., POOLE, C, F., MIRÓ, M. **Encyclopedia of analytical science**. Amsterdam: Elsevier, 2019.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M.; KONIECZKA, P.; NAMIEŚNIK, J. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 37, p. 61-72, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165993612001525>. Acesso em: 19 jan. 2022.

GAMLIN, C. D.; DUTTA, N. K.; CHOUDHURY, N. R.; KEHOE, D.; MATISONS, J. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC. **Thermochemica Acta**. 392, p. 357-369. 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603102001211>. Acesso em: 19 jan. 2022.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentals of physics**. Cleveland: Ltc, 2011.

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, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914009008406>. Acesso em: 13 set. 2021.

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. **The Japan Society for Analytical Chemistry**, v. 27, p. 943-947, 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.2116/analsci.27.943>. Acesso em: 19 out. 2021.

HORNER, D. Recent Trends in Environmentally Friendly Lubricants. **J. Synthetic Lubrication**, v. 18, 2002.

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

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. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-019-01606-4>. Acesso em: 13 set. 2021.

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.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. Oxidative stability of biodiesel. **The biodiesel handbook**. Champaign, IL: American Oil Chemists' Society Press, 2005.

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

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

LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica**. 2ª ed. São Paulo: Editora Savier, 1995.

LEITE, C. C.; ZMOZINSKI, A. V.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M. Determination of Fe, Cr and Cu in used lubricating oils by ET AAS using a microemulsion process for sample

preparation. **Analytical Methods**, v. 7, n. 8, p. 3363-3371, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ay/c5ay00128e>. Acesso em: 15 out. 2021.

LI, X.; ZHANG, G. X. Test and analysis of graininess in 500kV transformer oil. **Transformer**, 6, 20, 2009.

LIU, S.; XIE, Q.; CHEN, J.; SUN, J.; HE, H. ZHANG, X. Development and comparison of two dispersive liquid-liquid microextraction techniques coupled to high performance liquid chromatography for the rapid analysis of bisphenol A in edible oils. **Journal of Chromatography A**, v. 1259, p 16-23, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002196731300665>. Acesso em: 01 out. 2021.

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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914014000897>. Acesso em: 18 dec. 2021.

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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914019301912>. Acesso em: 13 set. 2021.

MANG, T.; DRESEL, W. **Lubricants and lubrication**. John Wiley & Sons, 2007.

MARTINS, M.; PRIMEL, E.; CALDAS, S. Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v.4, n. 1, p. 35- 51, 2012. Disponível em: <https://doi.editoracubo.com.br/10.4322/sc.2012.004>. Acesso em: 06 jan. 2022.

MATOS, P.R.R. **Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes**. 2011. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, DF. Disponível em: https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8755/1/2011_PauloRobertoRodriguesdeMato_s.pdf. Acesso em: 15 out. 2021.

MELO, M. L. S. **Avaliação da qualidade dos óleos básicos rerrefinados brasileiros e a determinação de metais por espectrometria de fluorescência de raios x**. 2015. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, DF. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/19495>. Acesso em: 16 ago. 2021.

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 post-column derivatization. **Journal of Chromatography A**, v. 1543, p. 34-39, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021967318302139?via%3Dihub>. Acesso em: 22 fev. 2022.

MIRALLES, P.; CHISVERT, A.; SALVADOR, A. Determination of N-nitrosamines in cosmetic products by vortex-assisted reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography with mass spectrometry. **J Sep Sci**, v. 15, p. 3143-3151, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967318302139>. Acesso em: 22 fev. 2022.

MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Wiley, 1998.

O'BRIAN, R.D.; FARR, W.E. e WAN, P.J. **Introduction to fats and oil technology. Champaing-II** (EUA): AOCS Press, 2000.

OHKAWA, S.; KONISHI, A.; HATANO, H.; ISHIHAMA, K.; TANAKA, K.; IWAMURA, M. Oxidation and corrosion characteristics of vegetable- base biodegradable hydraulic oils. **SAE Tech**. pp. 55-63, 1995.

ONU BR (Nações Unidas no Brasil). **17 Objetivos para transformar o mundo**. 2019.

ONU BR (Nações Unidas no Brasil). **A Agenda 2030**. 2020

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. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0889157520301939>. Acesso em: 06 fev.2022.

PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M.; AGREE – Analytical GREENes Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076-10082, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.0c01887>. Acesso em: 07 mar. 2022.

REZAEINEJAD, S.; HASHEMI, P. Rapid and Sensitive Quantitation of Inorganic Anions in Olive Oil by Coupling Reversed-Phase Dispersive Liquid–Liquid Microextraction and Ion Chromatography. **Food Anal. Methods** v. 14, p. 2461–2468, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-021-02071-8>. Acesso em: 11 nov. 2021.

REIS, P. K. **Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa assistida por vórtex para determinação de Fe, mg e Zn em óleos vegetais por espectrometria de absorção atômica**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PR. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/3125>. Acesso em: 15 nov. 2021.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**. v. 30, n. 5, pp. 1374-1380, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/FFDkB9SKd5qsFFcsRLv4B4v/?lang=pt>. Acesso em: 05 jan. 2021.

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. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/4027722>. Acesso em: 10 feb. 2021.

SANTOS, M. C. **Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para determinação de zinco em óleos vegetais por espectrometria de absorção atômica**. 2017. Monografia, Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PR. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/16630>. Acesso em: 06 feb. 2022.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, 34,1271-1275. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544209002023>. Acesso em: 13 set. 2021.

SEEGER, T. S.; VECCHIA, P. D.; MACHADO, E. Q.; REINKE, K.; MESKO, M. F.; DUARTE, F. A. Feasibility of DLLME for the Extraction and Preconcentration of As and Cd in Sugar for Further Determination by ICP-MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 1691-1697, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/XWDFW4nGBDM8KtH5sGKdM3r/?lang=en>. Acesso em: 23 mar. 2022.

SHARMA, B. K., LIU, Z., ADHVARYU, A., & ERHAN, S. Z. (2008). One-pot synthesis of chemically modified vegetable oils. **Journal of agricultural and food chemistry**. 56(9), 3049-3056. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf073070z>. Acesso em: 23 nov. 2021.

SILVA, R.R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R.C. **Introdução à química experimental**. São Paulo, McGraw Hill, 1990.

SILVEIRA, E. L. C.; COELHO, R. C.; MOITA NETO, J. M.; MOURA, C. V. R. D.; MOURA, E. M. D. Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de

motores de ônibus urbano, utilizando a FAAS. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1863-1867, 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/BLZPp5BHgVYVPsMLsvc3zLL/?lang=pt>. Acesso em: 25 set. 2022.

SOROURADDIN, S. M.; FARAJZADEH, M. A.; OKHRAVI, T. Application of deep eutectic solvent as a disperser in reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction of Cd(II) and Zn(II) ions from oil samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 93, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0889157520304701>. Acesso em: 15 mar. 2022.

TAKASHIMA, G. M. S. **Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para a determinação de cobre, cromo e níquel em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica**. 2017. Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/190884>. Acesso em: 15 fev. 2022.

VIDAL, E.; LORENZETTI, A.; ALVAREZ, M.; DOMINI, C.; AGUIRRE, M. P.; VIDAL, L.; CANALS, A. Reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for elemental analysis in gasoline by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 36, p. 2338–2345, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ja/d1ja00259g>. Acesso em: 11 mar. 2022.

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. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8484871>. Acesso em: 08 mar. 2021.

WENDT, J. F. B. **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**. 2021. Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PR. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/29716>. Acesso em: 13 set. 2021.

ZIEBA-PALUS, J.; KOSCIELNIAK, P. An analysis of the similarity of motor oils on the basis of their elemental composition. **Forensic Science International** 2000, 112, 81. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379073800001729>. Acesso em: 15 out. 2021.

ZIYAADINI, M.; ZAHEDI, M. M.; KHOSRAVINIA, S. Ultrasound-assisted extraction combined with reverse phase-dispersive liquid-liquid micro extraction as a new approach for preconcentration and spectrophotometric determination of total phenol in marine sediments of Chabahar Bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, p. 104-109, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X16304180?via%3Dihub>. Acesso em: 23 jan. 2022.

ANEXO A – Lei n. n. 9.610, de 19 de fevereiro de 1998



**Presidência da República
Casa Civil
Subchefia para Assuntos Jurídicos**

LEI Nº 9.610, DE 19 DE FEVEREIRO DE 1998¹.

Altera, atualiza e consolida a legislação sobre direitos autorais e dá outras providências.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

Título I - Disposições Preliminares

Art. 1º Esta Lei regula os direitos autorais, entendendo-se sob esta denominação os direitos de autor e os que lhes são conexos.

Art. 2º Os estrangeiros domiciliados no exterior gozarão da proteção assegurada nos acordos, convenções e tratados em vigor no Brasil.

Parágrafo único. Aplica-se o disposto nesta Lei aos nacionais ou pessoas domiciliadas em país que assegure aos brasileiros ou pessoas domiciliadas no Brasil a reciprocidade na proteção aos direitos autorais ou equivalentes.

Art. 3º Os direitos autorais reputam-se, para os efeitos legais, bens móveis.

Art. 4º Interpretam-se restritivamente os negócios jurídicos sobre os direitos autorais.

Art. 5º Para os efeitos desta Lei, considera-se:

I - publicação - o oferecimento de obra literária, artística ou científica ao conhecimento do público, com o consentimento do autor, ou de qualquer outro titular de direito de autor, por qualquer forma ou processo;

II - transmissão ou emissão - a difusão de sons ou de sons e imagens, por meio de ondas radioelétricas; sinais de satélite; fio, cabo ou outro condutor; meios óticos ou qualquer outro processo eletromagnético;

III - retransmissão - a emissão simultânea da transmissão de uma empresa por outra;

IV - distribuição - a colocação à disposição do público do original ou cópia de obras literárias, artísticas ou científicas, interpretações ou execuções fixadas e fonogramas, mediante a venda, locação ou qualquer outra forma de transferência de propriedade ou posse;

V - comunicação ao público - ato mediante o qual a obra é colocada ao alcance do público, por qualquer meio ou procedimento e que não consista na distribuição de exemplares;

VI - reprodução - a cópia de um ou vários exemplares de uma obra literária, artística ou científica ou de um fonograma, de qualquer forma tangível, incluindo qualquer armazenamento permanente ou temporário por meios eletrônicos ou qualquer outro meio de fixação que venha a ser desenvolvido;

VII - contrafação - a reprodução não autorizada;

VIII - obra:

a) em co-autoria - quando é criada em comum, por dois ou mais autores;

b) anônima - quando não se indica o nome do autor, por sua vontade ou por ser desconhecido;

c) pseudônima - quando o autor se oculta sob nome suposto;

d) inédita - a que não haja sido objeto de publicação;

e) póstuma - a que se publique após a morte do autor;

f) originária - a criação primígena;

g) derivada - a que, constituindo criação intelectual nova, resulta da transformação de obra originária;

h) coletiva - a criada por iniciativa, organização e responsabilidade de uma pessoa física ou jurídica, que a publica sob seu nome ou marca e que é constituída pela participação de diferentes autores, cujas contribuições se fundem numa criação autônoma;

i) audiovisual - a que resulta da fixação de imagens com ou sem som, que tenha a finalidade de criar, por meio de sua reprodução, a impressão de movimento, independentemente dos processos de sua captação, do suporte usado inicial ou posteriormente para fixá-lo, bem como dos meios utilizados para sua veiculação;

IX - fonograma - toda fixação de sons de uma execução ou interpretação ou de outros sons, ou de uma representação de sons que não seja uma fixação incluída em uma obra audiovisual;

X - editor - a pessoa física ou jurídica à qual se atribui o direito exclusivo de reprodução da obra e o dever de divulgá-la, nos limites previstos no contrato de edição;

XI - produtor - a pessoa física ou jurídica que toma a iniciativa e tem a responsabilidade econômica da primeira fixação do fonograma ou da obra audiovisual, qualquer que seja a natureza do suporte utilizado;

XII - radiodifusão - a transmissão sem fio, inclusive por satélites, de sons ou imagens e sons ou das representações desses, para recepção ao público e a transmissão de sinais codificados, quando os meios de decodificação sejam oferecidos ao público pelo organismo de radiodifusão ou com seu consentimento;

XIII - artistas intérpretes ou executantes - todos os atores, cantores, músicos, bailarinos ou outras pessoas que representem um papel, cantem, recitem, declamem, interpretem ou executem em qualquer forma obras literárias ou artísticas ou expressões do folclore.

Art. 6º Não serão de domínio da União, dos Estados, do Distrito Federal ou dos Municípios as obras por eles simplesmente subvencionadas.

¹ Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19610.htm.