

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

ISABELA SOLANA DELPINO

**DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÓLEO DIESEL POR
ICP-OES EMPREGANDO A MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO
DISPERSIVA EM FASE REVERSA**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA
2017**

ISABELA SOLANA DELPINO

**DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÓLEO DIESEL POR ICP-
OES EMPREGANDO A MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO
DISPERSIVA EM FASE REVERSA**

Dissertação apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Medianeira.

Discente: Isabela Solana Delpino

Orientadora: Dra. Rochele Sogari Picoloto

Co-orientador: Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores

**MEDIANEIRA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

D363d

Delpino, Isabela Solana

Determinação de contaminantes em óleo diesel por ICP-OES empregando a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa / Isabela Solana Delpino – 2017.

56 f.: il.; 30 cm.

Orientadora: Rochele Sogari Picoloto

Coorientador: Éder Lisandro de Moraes Flores

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2017.

Inclui bibliografias.

1. Amostragem. 2. Planejamento experimental. 3. Tecnologias Ambientais - Dissertações. I. Picoloto, Rochele Sogari, orient. II. Flores, Éder Lisandro de Moraes, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. IV. Título.

CDD: 600

Biblioteca Câmpus Medianeira
Marci Lucia Nicodem Fischborn 9/1219



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Medianeira
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais



TERMO DE APROVAÇÃO

DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÓLEO DIESEL POR ICP-OES EMPREGANDO A MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE REVERSA

Por

ISABELA SOLANA DELPINO

Essa dissertação foi apresentada às quatorze horas, do dia trinta de março de dois mil e dezessete, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Rochele Sogari Picoloto (Orientadora – PPGTAMB)

Prof. Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores (Coorientador – PPGTAMB)

Prof. Dr. Eduardo Eyng (Membro Interno – PPGTAMB)

Profa. Dra. Paola de Azevedo Mello (Membro Externo – UFSM)

A via original com as assinaturas encontra-se na secretaria do programa.

Dedico este trabalho a minha família, em especial aos meus pais Joana e Claudenir Solana, que sempre acreditaram em mim, me apoiaram em todas minhas decisões, oraram por mim em todos os momentos difíceis e de desânimo, e me ensinaram que com dedicação é possível vencer os desafios.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e seu corpo docente, pela oportunidade de participação do programa e desenvolvimento desse trabalho.

A minha orientadora Profa. Dra Rochele Sogari Picoloto e ao meu co-orientador Prof. Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores, por toda a ajuda, aprendizado, paciência e incentivo.

Aos professores Dr. Eduardo Eyng e Dra. Paola Azevedo Mello pelas valiosas contribuições na participação da banca de defesa dessa dissertação.

Ao Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA), do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Maria pelo apoio e disponibilidade de uso dos laboratórios e equipamentos para obtenção de parte dos resultados obtidos nessa pesquisa. Em especial ao doutorando Gabriel Toneto Druzian pela disponibilidade e colaboração direta na execução das análises.

As minhas colegas de graduação e mestrado Claudia Gasparovic, Cristiane Witcel, Alessandra Freddo e Bruna Cunha, pela amizade, momentos de aprendizado, apoio, desafios e conquistas, foi muito bom tê-las comigo nesses momentos.

Agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades. Ao meu esposo Jeferson pela compreensão, motivação e ajuda nesse período que vivemos muitas realizações juntos, e que tivemos que priorizar os estudos. Aos meus pais Joana e Claudenir, pelo amor e confiança.

Enfim, a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A humildade é o primeiro passo para a sabedoria”
(São Tomás de Aquino)

RESUMO

Delpino, Isabela S. **Determinação de contaminantes em óleo diesel por ICP-OES empregando a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa.** 2017. 57 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

Neste trabalho foi desenvolvido um método empregando a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) para extração e pré-concentração de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn em amostras de óleo diesel. A determinação dos analitos foi feita por espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Para a etapa de extração e pré-concentração, empregou-se uma mistura de solventes dispersor e extrator, a qual foi adicionada diretamente na amostra aquecida. Posteriormente, para separação das fases, as soluções foram centrifugadas e, foi retirada a fase sedimentada para determinação dos analitos por ICP-OES. Para o desenvolvimento do método foi utilizado o planejamento experimental e otimização de processos, onde inicialmente utilizou-se um planejamento fatorial fracionado e em seguida um delineamento composto central rotacional. As variáveis estudadas foram temperatura de extração (60, 70 e 80 °C), massa de amostra (5, 10 e 15 g), volume da solução extratora (0,5, 1 e 1,5 mL), concentração do extrator (1, 1,5 e 2 mol L⁻¹) e proporção do dispersor na solução extratora (60, 70 e 80%). Resultados quantitativos foram obtidos empregando as seguintes condições: *i*) temperatura de extração: 70 °C, *ii*) massa de amostra: 8,5 g, *iii*) volume da solução extratora: 1 mL, *iv*) concentração de HNO₃: 2 mol L⁻¹ e *v*) proporção do dispersor: 70% (v/v). Todos os experimentos foram feitos usando a adição de 1,0 µg g⁻¹ de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn diretamente nas amostras de diesel, para isso foi utilizado um padrão multielementar de óleo lubrificante Conostan® (100 mg L⁻¹). Os resultados foram expressos como recuperação dos analitos (%). As soluções de calibração foram feitas em solução aquosa e os extratos foram diretamente determinados por ICP-OES. Os limites de quantificação (LQ) para Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn foram 0,0492, 0,0031, 0,0031, 0,0140, 0,0008, 0,0049 e 0,0093 µg g⁻¹, respectivamente. A exatidão do método foi avaliada por meio de ensaios com adição de analitos. Recuperações quantitativas foram obtidas para todos analitos e os desvios padrão relativos foram inferiores a 7%. Posteriormente, o método foi aplicado para 6 amostras de óleo diesel comercial, S-10 e S-500, e a concentração de Al, Fe e Zn foi na faixa de 0,026 até 0,150 µg g⁻¹, os demais analitos ficaram abaixo do LQ do método. Então, o método desenvolvido empregando a RP-DLLME e posterior determinação por ICP-OES apresentou-se com precisão e exatidão adequados para determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn em óleo diesel em baixas concentrações, minimizando o consumo de reagentes e, conseqüentemente a geração de resíduos, de forma rápida e de simples execução, mostrando-se adequado para análises de rotina.

Palavras-chaves: RP-DLLME. Preparo de Amostras. Óleo diesel. Contaminantes. ICP-OES.

ABSTRACT

Delpino, Isabela S. **Determination of contaminants in diesel oil by ICP-OES using the reverse-phase dispersive liquid-liquid microextraction.** 2017. 57 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

This research developed a method for employing a reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) as sample preparation for the extraction and pre-concentration of Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in biodiesel samples. The determination of analytes were executed through inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The extraction/pre-concentration step of the analytes was performed using a mixture of two solvents, a dispersing and an extractor, which were added directly to the heated sample. Subsequently, for separation of the phases, the solutions were centrifuged and the sedimented phase was withdrawn to determine the analytes by ICP-OES. For the development of the method was used the experimental planning and optimization of processes, where initially a fractional factorial design was used and then a central composite rotatable design. The variables studied were temperature of the extraction (60, 70 and 80 °C), sample mass (5, 10 and 15 g), volume of extraction phase (0.5, 1 and 1.5 mL), concentration of the extraction (1.5 and 2 mol L⁻¹) and the proportion of the dispersant in the extractive solution (60, 70 and 80%). Quantitative results were obtained using the following conditions: i) temperature of the extraction: 70 °C, ii) sample mass: 8.5 g, iii) volume of extraction phase: 1 mL, iv) concentration of HNO₃: 2 mol L⁻¹, and v) proportion of dispersant: 70% (v / v). All experiments were performed using the addition of 1.0 µg g⁻¹ of Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn directly in the diesel samples, was used a standard multi-element Conostan® lubricant oil (100 mg L⁻¹). The results were expressed as analyte recovery (%). The calibration solutions were made in aqueous solution and the extracts were directly determined by ICP-OES. The quantification limits (LQ) for Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn were 0.0492, 0.0031, 0.0031, 0.0140, 0.0008, 0.0049 and 0.0093 µg g⁻¹, respectively. Accuracy was assessed by addition of analytes. Quantitative recoveries were obtained for all analytes and the relative standard deviations were less than 6.4%. The method was applied to 6 samples of commercial diesel oil, S-10 and S-500, and Al, Fe and Zn were determined in the range of 0.026 to 0.150 µg g⁻¹, the remaining analytes were below the LQ of the method. The method developed using RP-DLLME and determination by ICP-OES presented with adequate precision and accuracy for the determination of Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn in diesel oil in low concentrations, minimizing reagent consumption and, consequently the generation of toxic wastes, in a fast and simple way, and is suitable for routine analysis.

Keywords: RP-DLLME. Preparation of Samples. Diesel oil. Contaminants. ICP-OES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de destilação do petróleo	16
Figura 2 - Procedimento geral para DLLME	22
Figura 3 - Procedimento RP-DLLME em amostras de óleo diesel	25
Figura 4 - Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. .	29
Figura 5 - Amostra (camada superior) e solução aquosa com os analitos (camada inferior)	36
Figura 6 - Superfície Resposta e de contorno da diferença em relação a 100% de recuperação de Zn em óleo diesel	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de óleo diesel disponíveis no mercado.....	17
Tabela 2 - Parâmetros utilizados para ICP-OES para determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn.....	30
Tabela 3 - Níveis Reais e Codificados do planejamento 2^{5-1}	33
Tabela 4 - Níveis Reais e Codificados do planejamento 2^2	33
Tabela 5 - Matriz do Planejamento Experimental Inicial com Níveis Reais e Codificados das Variáveis	37
Tabela 6 - Respostas do Planejamento Experimental Inicial. Resultados em %, n=3.	38
Tabela 7 - Respostas do Planejamento Experimental Inicial. Resultados como a diferença de 100% em relação a recuperação, n=3.	38
Tabela 8 - Efeitos dos Fatores Estudados para Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn.....	39
Tabela 9 - Matriz do DCCR com Níveis Reais e Codificados das Variáveis	42
Tabela 10 - Respostas do Delineamento Composto Central Rotacional. Resultados em %, n=3.	42
Tabela 11 - Respostas do Delineamento Composto Central Rotacional. Resultados em %, n=3.	43
Tabela 12 - Efeitos dos Fatores Estudados para Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn.....	43
Tabela 13 - Coeficientes de Regressão dos Fatores Estudados para Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn	45
Tabela 14 - Análise de variância do Cd e Zn (intervalo de confiança de 95%)	45
Tabela 15 - Condições otimizadas e escolhidas	47
Tabela 16 - Ensaios de validação, n= 3.	48
Tabela 17 - Ensaios de recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn para diferentes tipos de óleo diesel utilizando RP-DLLME, n=3.	49
Tabela 18 - Características analíticas para Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn pelo método RP-DLLME ICP-OES.....	50
Tabela 19 - Determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn para diferentes tipos de óleo diesel utilizando RP-DLLME ICP-OES	50

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM, *American Society for Testing and Materials*
- DCCR, delineamento composto central rotacional
- DLLME, microextração líquido-líquido dispersiva do inglês, *dispersive liquid-liquid microextraction*
- F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*
- GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectroscopy*
- GLP, gás liquefeito de petróleo
- ICP-OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
- LD, limite de detecção
- LLE, extração líquido-líquido, do inglês *liquid-liquid extraction*
- LQ, limite de quantificação
- MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*
- MW-UV, digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, do inglês *microwave-assisted ultraviolet digestion*
- R^2 , coeficiente de determinação linear
- RP-DLLME, microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa, do inglês *reverse phase dispersive liquid-liquid microextraction*
- RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO GERAL	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 PROCESSO PRODUTIVO DO DIESEL	16
3.2 O DIESEL NO BRASIL	17
3.3 CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM DIESEL	19
3.4 MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA	21
3.4.1 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa	24
3.5 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	26
3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS	29
4.2 AMOSTRAS E REAGENTES	30
4.3 PROCEDIMENTO DE RP-DLLME UTILIZADO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn EM DIESEL	31
4.3.1 Planejamento fatorial fracionado 2^{5-1}	32
4.3.2 Planejamento fatorial completo 2^2	33
4.3.3 Confirmação experimental das condições otimizadas	34
4.4 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE REVERSA	36
5.1.1 Planejamento experimental inicial	37
5.1.2 Planejamento fatorial completo	41
5.1.3 Validação da otimização	48
5.2 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO	49
5.3 DETERMINAÇÃO DE Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn EM DIESEL	50
6 CONCLUSÃO	52
7 REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis mais utilizados em veículos de transporte são o óleo diesel, a gasolina, o etanol e o biodiesel. A presença de metais nesses combustíveis automotivos é indesejável, pois pode acarretar em danos ao veículo ou ao ambiente. A origem desses elementos pode ser do produto bruto, como o níquel e o vanádio oriundos do petróleo, ou fósforo no caso do biodiesel. Ou ainda podem ser introduzidos durante a produção e armazenagem, como cobre, ferro, níquel e zinco, no caso de petróleo, e sódio e potássio, no caso do biodiesel. A adição de metais, usados como aditivos, também ocorre a fim de melhorar as suas características específicas (TURUNEN et al., 1995; KORN et al., 2007).

Atualmente a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estabelece limites máximos de concentração apenas para alguns elementos, como Na, K, Ca e Mg para biodiesel, Pb, P para a gasolina, Cu, Fe, S e Na para etanol, enquanto no caso do óleo diesel apenas S tem limites máximos estabelecidos. Os demais elementos não são regulados pelo controle de qualidade da agência (ANP, 2016).

A determinação desses contaminantes em óleo diesel, mesmo em baixas concentrações, é importante para avaliar a qualidade do combustível e para controlar a poluição ambiental. Contudo há um reduzido número de estudos dedicado a determinação de contaminantes em óleo diesel. Neste sentido, é necessário o desenvolvimento de métodos que permitam a determinação desses elementos, mesmo que presentes em baixas concentrações. A microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) é um método de extração e pré-concentração, reverso ao DLLME comum, onde a fase orgânica é a amostra e o solvente extrator é utilizado como fase aquosa (GODOY-CABALLERO et al., 2013). A microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa foi utilizada por López-García, Vicente-Martínez e Hernández-Córdoba (2014) para extração direta de Cd e Fe em amostras de óleo comestível. Lourenço (2016) usou a RP-DLLME para posterior determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel. Os autores utilizaram a técnica de espectrometria de absorção atômica para a quantificação desses elementos.

A determinação desses metais em baixas concentrações, de cerca de $\mu\text{g L}^{-1}$ a mg L^{-1} , requer o uso de técnicas analíticas com alta sensibilidade (SÁNCHEZ et al., 2015). Estas técnicas devem fornecer resultados de forma rápida, simples, com boa precisão e exatidão (NOMNGONGO; NGILA, 2015).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é uma técnica adequada para a determinação desses elementos em óleo diesel devido à sua capacidade multielementar, sensibilidade relativa, ampla faixa linear e alta frequência de análise. A obtenção de resultados extremamente confiáveis, com reduzidos limites de detecção e quantificação, bem como adequada precisão e exatidão dos resultados são características dessa técnica. Por isso, foi escolhida para a determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn em amostras de óleo diesel, após aplicação do método de RP-DLLME no preparo das amostras.

2 OBJETIVO GERAL

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método analítico para a determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn em óleo diesel por ICP-OES, após microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a massa de amostra que pode ser usada no método proposto;
- Estudar o efeito temperatura durante o procedimento de RP-DLLME;
- Estudar a proporção adequada da mistura dispersor/extrator para o procedimento de RP-DLLME;
- Avaliar o volume da solução extratora adequado para o método proposto;
- Avaliar a concentração do extrator na solução extratora.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO PRODUTIVO DO ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído predominantemente por hidrocarbonetos contendo de 8 a 24 átomos de carbono, e por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, entre outros. A composição do óleo diesel comercial varia de acordo com a origem do petróleo e processos de refino (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2004; FERREIRA et al., 2008).

O processo de produção do óleo diesel ocorre durante o refino do petróleo (Figura 1), por meio do processo de destilação fracionada, a uma temperatura de 250 e 350°C, onde são obtidas frações de óleo diesel leve e pesado, essenciais para a produção do óleo diesel (CNT, 2012).

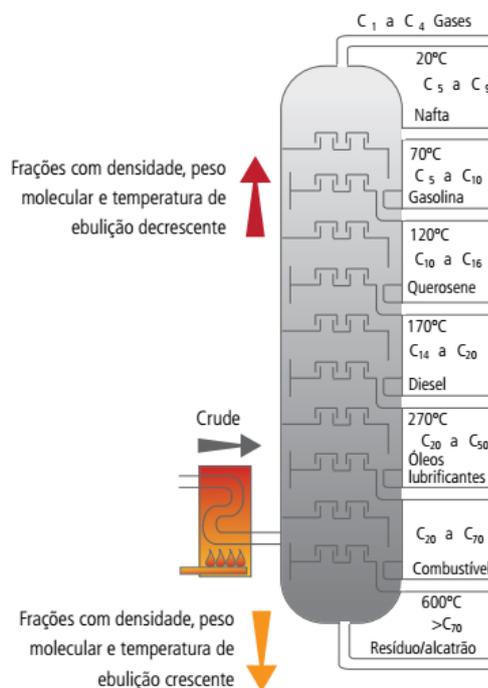


Figura 1 - Processo de destilação do petróleo

Fonte: adaptado de CNT (2012).

3.2 O ÓLEO DIESEL NO BRASIL

O óleo diesel é o combustível mais vendido no Brasil, seguido da gasolina, etanol e por último o GLP. A quantidade vendida desses combustíveis no ano de 2016 foi de 54.278.570 m³ de óleo diesel, 43.019.082 m³ de gasolina, 14.585.844 m³ de etanol e 13.397.605 m³ de GLP. Sendo que nesse mesmo ano a produção de óleo diesel foi de 45.369.096 m³ e de biodiesel de 3.801.339 m³ (ANP, 2017).

No Brasil a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) é o órgão responsável pela fiscalização da qualidade de combustíveis automotivos. De acordo com a agência, no território brasileiro são encontrados vários tipos de óleo diesel, que estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de óleo diesel disponíveis no mercado brasileiro e seus usos

Tipo	Uso
S10 e S500	Veículos automotivos Máquinas agrícolas Máquinas de construção Máquinas industriais
S1800	Mineração a céu aberto Transporte ferroviário Usinas termoelétricas
DMA/DMB	Embarcações

Fonte: adaptado de ANP (2016).

Óleo diesel caracterizado como S10 e S500 são os de uso rodoviário e são encontrados em postos de combustíveis. O S10 possui coloração amarela e baixo teor de enxofre (até 10 ppm), e o S500 possui coloração vermelha devido a adição de corante para diferenciá-los e possui elevado teor de enxofre, podendo chegar a 500 ppm.

O óleo diesel comercializado no Brasil é adicionado de um percentual de biodiesel puro (B100), essa mistura é chamada de óleo diesel B. O biodiesel é um

combustível renovável e menos poluente, sua adição diminui a emissão de poluentes. Segundo Ferreira et al. (2008) o óleo diesel B20 reduz em até 20% as emissões de hidrocarbonetos, e 12% de material particulado e monóxido de carbono, comparado com o óleo diesel somente de petróleo.

Neste sentido, há um esforço sendo feito para aumentar a quantidade de biodiesel adicionada ao óleo diesel. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura foi de 2%. Entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3%. Entre julho e dezembro de 2009 foi de 4%. Entre janeiro de 2010 e junho de 2014 foi de 5%. Entre julho e outubro de 2014, o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6%. A partir de novembro de 2014 passou a ser de 7%, em volume, por isso o nome óleo diesel B7. Contudo, a lei nº 13.623/2016 prevê um aumento de 1% ao ano, a partir de março 2017, chegando a 10% em 2019 (BRASIL, 2016).

Em território nacional o óleo diesel necessita atender as especificações da Resolução ANP Nº 50 de 23/12/2013, tais como teor de enxofre, teor de biodiesel, entre outros parâmetros, mas não determina limite para contaminantes inorgânicos.

Já o biodiesel precisa atender as especificações da Resolução ANP Nº 45, de 25/08/2014, a qual estabelece o limite de contaminação apenas para os metais sódio+potássio (5 mg kg^{-1}), cálcio+magnésio (10 mg kg^{-1}), além de outros elementos e parâmetros.

Para a gasolina, Pb e P são os elementos que tem um valor de concentração máximo permitido, pela ANP Nº 40, de 25/10/2013. E para álcool combustível, a ANP Nº 45, de 19/04/2015 estabelece a concentração máxima para Cu, Fe, S e Na devido ao seu efeito sobre o desempenho do combustível. Contudo, nenhuma legislação está relacionada ao controle desses elementos na gasolina, mesmo que quantidades de álcool sejam adicionadas.

No ano de 2015, segundo o Anuário Estatístico da ANP, 1887 amostras de óleo diesel apresentaram alguma não conformidade com as especificações de qualidade, já a gasolina C obteve 914 amostras e o etanol apenas 384. Das não conformidades do óleo diesel, 29,9% ao teor de biodiesel; 22,6% são relativas ao aspecto (indicação visual de qualidade e possíveis contaminações); 17,4% a concentração de enxofre no combustível; 17,3% ao ponto de fulgor; 9,2% a cor ASTM (indicativo de degradação ou contaminação) e massa específica a 20 °C; e 3,6% ao corante (ANP, 2016).

3.3 CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM DIESEL

Muitos elementos químicos, mesmo em baixas concentrações, são indesejáveis no óleo diesel e no biodiesel, pois podem exercer influência nas características do produto final, no seu tempo de estocagem, no desempenho em motores e nas suas emissões para atmosfera, ocasionando problemas econômicos e ambientais (WANG et al., 2003; QUADROS et al., 2011). A presença desses elementos em combustíveis pode catalisar reações responsáveis pela corrosão de peças de motores, formação de goma, decomposição de combustível e intoxicação catalítica (DONATI, SCHIAVO, NOBREGA, 2013; NOMNGONGO; NGILA, 2014).

Contaminantes como alumínio, cálcio, cério, cromo, cobalto, cobre, lantânio, chumbo, lítio podem estar presentes em alguns combustíveis, tais como gasolina, óleo diesel e querosene. A presença deles pode ser devida aos aditivos, usados com a finalidade de melhorar as características e desempenho do combustível. Normalmente são antiespumantes, desmulsificantes, detergentes, dispersantes e inibidores de corrosão. Ou ainda podem ser transferidos para o combustível durante o seu transporte e armazenamento, introduzindo elementos como o ferro e zinco (KORN, 2007; CNT, 2012).

De acordo com Wang et al. (2003) a emissão de teores de metais nos gases de escape dos veículos pode ser totalmente explicada pela presença desses elementos no combustível para motores óleo diesel. A emissão desses compostos pode causar danos à saúde da população. Braun, Appel e Schmal (2004) ressaltam que são necessárias mais pesquisas sobre o processo de combustão e a qualidade dos combustíveis, e aprimorar os sistemas de tratamento dos compostos de exaustão.

A combustão do óleo diesel libera na atmosfera material particulado (MP), óxidos de nitrogênio (NOx), óxidos de enxofre (SOx), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e compostos orgânicos voláteis (COV), sendo que o elevado número de cetano, teor de enxofre, teor de aromáticos e a densidade, são os que mais afetam a emissão desses poluentes (DRUMM et al., 2014).

A quantificação desses contaminantes em óleo diesel é necessária para avaliar a qualidade do combustível e para controlar a poluição atmosférica. Para isso, são empregados procedimentos analíticos, que geralmente, envolvem o uso de

um método de preparo de amostras seguido da determinação empregando uma técnica analítica.

As principais técnicas de espectrometria atômica utilizadas para a determinação de contaminantes em combustíveis são a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama, forno de grafite e geração de vapor químico. Além disso, as técnicas com plasma, tais como espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) são consideradas adequadas para determinação desses contaminantes em nível de traços (KORN, 2007; DONATI; SCHIAVO; NOBREGA, 2013).

Sant'Ana et al. (2007) otimizaram o processo de digestão assistida por microondas em três amostras de óleo diesel e apresentaram valores de determinação de Al, Cu, Fe, Ni e Zn de 0,12, 0,089, 0,14, 0,052 e 0,11 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, por ICP-OES, com um massa de 2,5 g de amostra. Foram obtidos percentuais de recuperação superiores a 90% para alguns analitos, como Al, Cu, Fe e Ni, porém Zn apresentou recuperações entre 70 e 78%. De acordo com os autores, a liberação de metais da estrutura orgânica do óleo diesel é uma condição fundamental para garantir a eficiência de decomposição e obtenção de resultados precisos e exatos por ICP-OES.

Contudo, é importante salientar que a maioria dos equipamentos utilizados para determinação de contaminantes em combustíveis dispõe de um sistema de introdução de amostras para soluções. Neste sentido, quando se pretende fazer a determinação desses elementos em amostras sólidas ou não solúveis, é necessário aplicar um método para converter a amostra em uma solução compatível com a técnica de determinação. Entretanto o preparo de amostra pode demandar elevado tempo, elevado custo e, ainda está suscetível a erros, que podem prejudicar a qualidade dos resultados (KRUG, 2008; DADFARNIA; SHABANI, 2010).

Atualmente, muitos métodos de preparo de amostras podem ser empregados para amostras de combustíveis, dentre eles destacam-se os métodos de extração e de decomposição. Os métodos de decomposição são usados com o objetivo de eliminar a matriz da amostra e obter os analitos em uma solução, que deve ser compatível com a técnica de determinação. Dentre os métodos mais empregados para esse tipo de amostra, destaca-se o uso da digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (CRUZ et al., 2015).

Outro método utilizado é a combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC) visando a decomposição de resíduos de destilação de petróleo para a determinação simultânea de metais (Ba, Co, Fe, Mg, Mn, Ni e V) e enxofre por ICP-OES (DRUZIAN et al., 2016). Cruz et al. (2015) empregaram lã de vidro como retardador de chama no método de combustão iniciada por microondas (MIC) para determinação adicional de enxofre no óleo diesel por ICP-OES, obtendo uma exatidão de 97%. Dalla Nora et al. (2017) utilizaram lã de vidro como retardador de chama o método MIC em óleo diesel, com 400 mg de amostra, para determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e V por ICP-MS.

Métodos de extração também vêm sendo empregados para amostras de combustíveis. Esses métodos, geralmente, utilizam condições mais brandas e os analitos são lixiviados da amostra. Neste caso, os constituintes da matriz podem interferir na etapa de determinação levando, inclusive, a obtenção de resultados não quantitativos. Contudo, o uso de métodos de extração seguidos de pré-concentração, além de favorecer a obtenção de melhores limites de quantificação apresentam a vantagem de promover a separação do analito da matriz e, assim, minimizar interferências na determinação dos analitos. A seguir serão apresentados os fundamentos dos métodos de extração e pré-concentração que vem sendo utilizados para determinação de diversos analitos em concentrações extremamente baixas.

3.4 MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA

O método de preparo de amostras envolvendo a extração líquido-líquido (LLE, do Inglês, *Liquid-Liquid Extraction*) é baseado nas diferentes solubilidades de dois líquidos imiscíveis, normalmente água e um solvente orgânico, e resulta na extração de uma fase líquida em outra fase líquida. Entretanto, esse método envolve o uso de elevados volumes de solventes orgânicos, os quais podem resultar em interferências na etapa de determinação, especialmente quando técnicas com plasma são empregadas. Buscando diminuir o volume de solventes orgânicos utilizados, porém, com a similar eficiência de extrações, com baixo custo e tempo, o

método de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME, do Inglês, *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) pode ser utilizado.

A DLLME é um método de pré-concentração que vem sendo aplicado a amostras sólidas e líquidas, onde inicialmente adiciona-se um solvente dispersor (um solvente orgânico miscível com água) que tem como objetivo promover uma rápida interação entre a amostra e o extrator, e um solvente extrator (apolar, imiscível em água e tipicamente mais denso que a água) que tem por objetivo extrair os analitos. Após a extração, a solução é centrifugada onde forma-se uma fase sedimentada, que em seguida é retirada como auxílio de uma seringa. A fase sedimentada é colocada em um tubo cônico para posterior aferição e análise. (REZAEI; YAMINI; FARAJI, 2010).

Na Figura 2 está apresentado o procedimento geral para a DLLME.

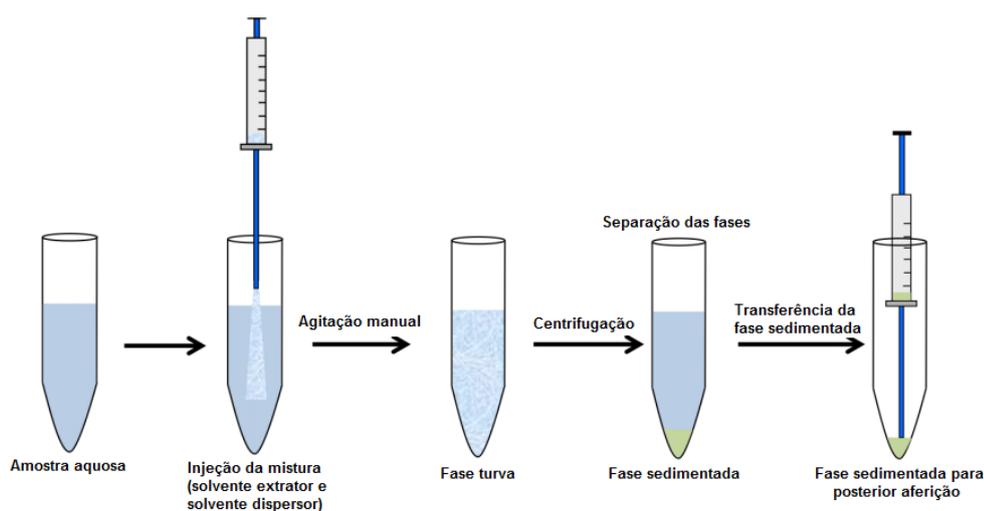


Figura 2 - Procedimento geral para DLLME

Fonte: Adaptado de Pérez e Martínez (2014).

A DLLME é um método simples que requer menor tempo e custo que a LLE, com elevado fator de recuperação e de enriquecimento. Além disso, necessita de volumes reduzidos de solventes orgânicos quando comparado aos métodos de extração convencionais (FARAJZADEH; MOGADDAM; GHORBANPOUR, 2014).

Para obter-se o valor de enriquecimento (eficiência da extração), é necessário calcular a razão entre a porção da amostra e fase sedimentada. Para isso pode-se utilizar a Equação 1.

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

Equação 1 - Fator de Enriquecimento

Fonte: Adaptado de MOREIRA, YOKOYA e GAITANI (2014).

Onde C_{sed} representa a concentração da fase sedimentada em $\mu\text{g g}^{-1}$ e C_0 significa a concentração inicial da amostra em $\mu\text{g g}^{-1}$.

De acordo com um estudo feito por Rosa et al. (2015) para a determinação de Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) com preparo das amostras de mel por DLLME, parâmetros como: tipos de solvente dispersor, lavagem da fase sedimentada, volume do dispersor e extrator, massa da amostra e velocidade de centrifugação, foram otimizados utilizando como agente extrator tetracloreto de carbono. Para a determinação de Cd obteve-se melhores resultados usando acetonitrila como dispersor, enquanto que para Pb, os melhores resultados foram com acetona como agente dispersor. Neste estudo a utilização da técnica de F AAS e preparo de amostra empregando a DLLME foi adequado para a determinação de Cd e Pd em amostra com alta viscosidade (mel).

Seredhti, Khojeh e Samadi (2011) desenvolveram um método usando a DLLME combinada com ICP-OES para a pré-concentração e posterior determinação simultânea de Cr, Cu, Ni e Zn em amostras de água. Os parâmetros estudados foram volume de solvente extrator e dispersor, pH, concentração de salinidade e do agente quelante, por meio de um planejamento fatorial fracionado, seguido de um DCCR. As condições otimizadas foram volume de solvente extrator de 113 μL , concentração do agente quelante de 540 mg L^{-1} e pH de 6,70. Os limites de detecção foram de 0,23 a 0,55 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Em outro estudo, foi desenvolvido um método empregando a DLLME para extração e pré-concentração de Cd e Pb em refrigerantes e determinação por GF AAS. A precisão foi avaliada por ensaios de recuperação e variou de 91 a 113% para Cd e de 95 a 108% para Pb, com RSD abaixo de 10 e 7%, respectivamente (MANDLATE et al., 2017).

Embora a DLLME apresente diversas vantagens para o preparo de amostras de diferentes origens, é importante salientar que o uso de reagentes orgânicos clorados é, muitas vezes, requerido. Neste caso, o mesmo precisa ser evaporado previamente a etapa de determinação, para minimizar o risco de interferências. Com isso uma etapa adicional precisa ser aplicada ao método.

Recentemente, a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa passou a ser empregada mostrando diversas vantagens quando comparada a DLLME convencional.

3.4.1 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa

A microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) é um método de pré-concentração, onde a principal diferença da DLLME convencional é que a fase orgânica é a amostra e o solvente extrator é a fase aquosa. No método da RP-DLLME, os analitos, que estão presentes na fase orgânica, são arrastados pela fase aquosa, a qual contém o solvente extrator e o dispersor. Em seguida a amostra é centrifugada, onde serão separadas as fases (os analitos ficam presentes na fase sedimentada). A separação das fases se dá pela diferença de densidade entre a fase orgânica e a fase aquosa, agora contendo os analitos. Posteriormente, a fase sedimentada é recolhida para posterior determinação dos analitos. (LÓPEZ-GARCIA et al., 2015). A Figura 3 mostra um resumo do procedimento.

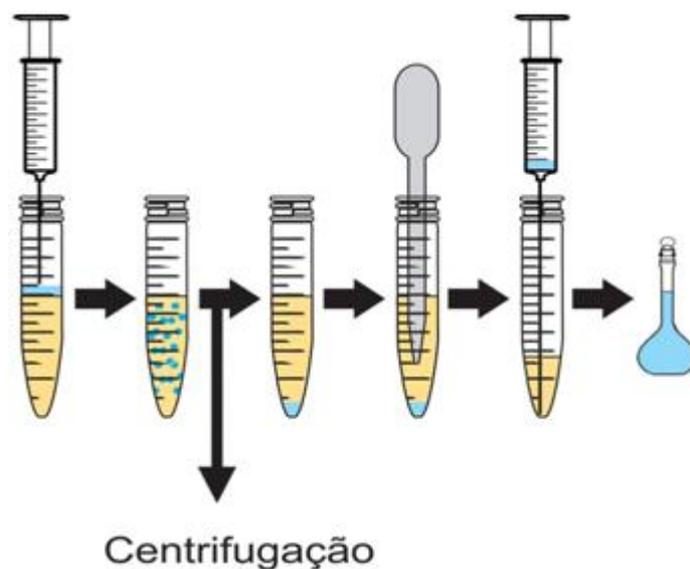


Figura 3 - Procedimento RP-DLLME em amostras de óleo diesel

Fonte: adaptado de Lourenço (2016).

Até o momento, são escassos os trabalhos publicados empregando o método de RP-DLLME. López-Garcia, Vicente-Martínez e Hernández-Córdoba (2014), desenvolveram um estudo empregando RP-DLLME para a determinação de Pb e Cd em amostras de óleo comestível. O solvente extrator utilizado foi solução de HNO_3 3% e o agente dispersor foi o isopropanol 75%. Para este procedimento, foram utilizados 10 g de amostra, a qual foi submetida à RP-DLLME seguida de determinação dos analitos por GF AAS. As recuperações encontradas foram de 98% para Pb e de 101% para Cd, com fator de enriquecimento de 140 e 146, respectivamente.

Lourenço (2016) desenvolveu um método empregando a técnica RP-DLLME como preparo de amostra para extração e pré-concentração de Na, K, Ca e Mg em biodiesel e determinação por F AAS. As condições otimizadas foram solução extratora com 650 μL de isopropanol e 350 μL de HNO_3 0,5 mol L^{-1} , com 10 g de amostra. A exatidão foi avaliada por meio de ensaios de recuperação e os valores obtidos foram entre 94 e 108%, com RSD inferior a 5% para todos os analitos.

Neste método a extração é feita com seletividade e com base na polaridade, sendo assim um método mais eficaz, com alto fator de enriquecimento e simplicidade no preparo das amostras (GODOY-CABALLERO et al., 2013).

A RP-DLLME apresenta diversas vantagens que a torna superior a DLLME, dentre elas fácil operação, baixo tempo de extração, alta sensibilidade, baixo consumo de solventes orgânicos e, conseqüentemente menor geração de resíduos (LIU, 2013).

3.5 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A determinação de elementos traço em amostras combustíveis não é uma tarefa que possa ser considerada fácil. Embora existam alguns estudos que indicam que a amostra por ser apenas solubilizada em um solvente orgânico e introduzida diretamente no equipamento, esse procedimento pode levar a sérias interferências. Técnicas como ICP-OES e ICP-MS são suscetíveis a variações no plasma devido à presença de solventes orgânicos, bem como a interferências devido a transferências de carga do carbono para os analitos. Esses inconvenientes levam a obtenção de resultados não confiáveis (GRINDLAY et.al, 2013).

Por outro lado, quando uma solução compatível com a técnica é introduzida no equipamento, resultados extremamente confiáveis podem ser obtidos. Reduzidos limites de detecção e quantificação, bem como adequada precisão e exatidão dos resultados são características dessas técnicas. Neste sentido, essas técnicas são consideradas adequadas para a determinação de contaminantes em óleo diesel, mesmo quando esses estão presentes em concentrações muito baixas.

Com relação ICP-OES, essa vem sendo muito utilizada em função de sua versatilidade e capacidade de detecção (NOVAES et al. 2016). O plasma é um gás altamente energizado e eletricamente neutro, que é produzido por uma fluxo de argônio, podendo atingir temperatura elevada (8.000 K), resultando em ambiente químico menos reativo do que a chama atomizadora (NOVAES et al. 2016). Essa condição promove a excitação dos elementos químicos e permite sua quantificação pela quantidade de radiação emitida. A ICP-OES é uma técnica que tem sido bastante utilizada devido à sua capacidade multielementar, sensibilidade alta, ampla faixa linear e alta frequência analítica.

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental e otimização de processos tem como objetivo melhorar o desempenho de um sistema, um processo ou um produto, a fim de obter o máximo benefício dele. A otimização tem sido comumente utilizada na química analítica como um meio de aprimorar metodologias e reduzir o número de experimentos (BEZERRA et al. 2008). Também é amplamente aplicado para diversos fins em processos químicos e bioquímicos.

A utilização da metodologia de superfície de resposta na otimização de procedimentos analíticos gera grandes quantidades de informações a partir de um reduzido número de experimentos ou repetições, conseqüentemente, diminui o tempo e custo final, além de avaliar o efeito de interação entre as variáveis na resposta (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

A metodologia da superfície de resposta é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas baseadas no ajuste de uma equação polinomial aos dados experimentais, que deve descrever o comportamento dos dados com o objetivo de fazer previsões estatísticas. Define o efeito das variáveis independentes, isoladamente ou em combinação, nos processos (BAS; BOYACI, 2007; BEZERRA et al. 2008).

Segundo Bas e Boyaci (2007) o estudo de otimização possui três estágios:

- Primeira etapa: determinar as variáveis independentes, dependentes e seus níveis;
- Segunda etapa: selecionar o delineamento experimental e verificar a equação do modelo;
- Terceira etapa: obter o gráfico de superfície resposta e o gráfico de superfície de contorno, e determinar os pontos ótimos.

Quando o número de fatores é muito grande, é conveniente realizar primeiro um planejamento fatorial fracionado para reduzir o número de ensaios, e poder fazer a análise dos efeitos principais das variáveis sobre as respostas, para posteriormente realizar um planejamento do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR), para elaborar o modelo preditivo, com um menor número de fatores, economizando tempo e recurso (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

O uso da ICP-OES pode gerar um número muito grande de respostas (por exemplo, sinais analíticos correspondentes a cada elemento particular ou recuperações de amostras certificadas) (NOVAES et al. 2016). A forma mais simples é utilizar a inspeção visual, sobrepondo as superfícies de cada variável resposta para visualizar a região experimental que pode satisfazer todas as respostas estudadas (BEZERRA et al., 2008), mas existem outros métodos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Para a etapa de microextração foi utilizado um banho de ultrassom (modelo Elmasonic P, Elma®) com frequência de 37/80 kHz, potência efetiva de 180 W, volume máximo de 5,75 L, com temperatura ajustável de 30 a 80 °C. Esse sistema foi usado apenas para aquecimento com controle de temperatura. Uma centrífuga (CT-5000R, Cientec) com capacidade para 12 tubos de 15 mL, com velocidade de até 6000 rpm e potência de 1000 W também foi utilizado, na etapa de sedimentação,

As determinações de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn foram feitas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (modelo Optima 4300 DV da PerkinElmer®) (Figura 4). Essas análises foram feitas no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA), na Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

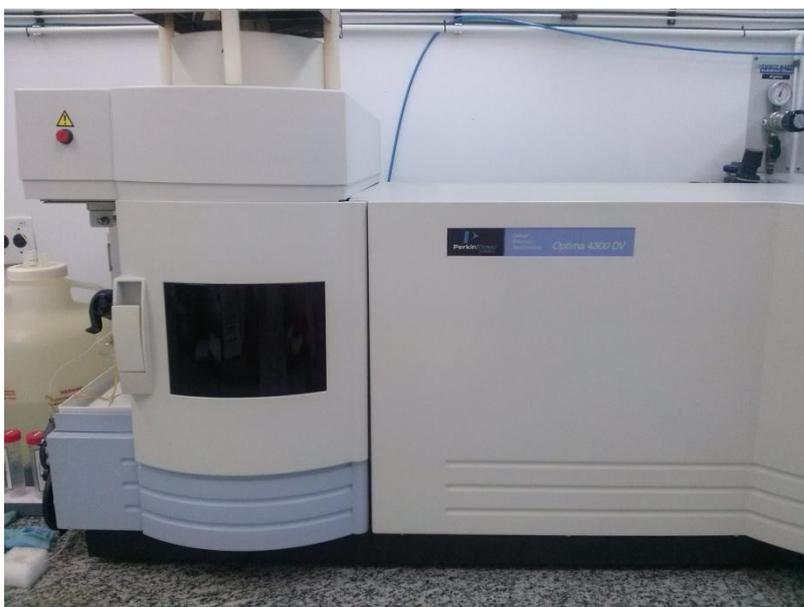


Figura 4 - Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Fonte: Autoria própria.

As condições utilizadas no equipamento de ICP-OES estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados para ICP-OES para determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn

Parâmetros	ICP-OES
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1500
Vazão de Ar: principal (L min ⁻¹)	15
auxiliar (L min ⁻¹)	0,2
nebulização (L min ⁻¹)	0,2
Linhas espectrais (nm)	Al 396,153 Cd 214,440 Cu 324,752 Fe 238,204 Mn 257,610 Ni 231,604 Zn 213,857

As pesagens foram feitas usando uma balança analítica (modelo AW 220, Marte®). Para o preparo das soluções foram utilizadas micropipetas automáticas (modelo Transferpette® S, da Brand), com volumes variáveis entre 10-100 e 100-1000 µL.

4.2 AMOSTRAS E REAGENTES

A água utilizada em todos os procedimentos foi purificada em um sistema da Gehaka, baseado no princípio de osmose reversa. O ácido nítrico P.A 65% (Merck) usado como solvente extrator, foi bidestilado em um sistema de sub-ebulição (modelo duoPUR®). O isopropanol P.A 95% (Vetec) foi utilizado como dispersor na solução extratora.

Para as curvas de calibração, foram utilizadas soluções de referência multielementar SPC33MS (SPC Science), preparadas em solução de HNO₃ 5%, nas concentrações de 10, 20, 40, 60, 80 e 100 µg L⁻¹. Nos ensaios de recuperação foi

utilizado o padrão multielementar de óleo lubrificante S-21+K, contendo 100 mg Kg^{-1} dos analitos, Conostan® (SPC Science). Para avaliação de todos os parâmetros do método proposto foi utilizado uma amostra de óleo diesel S-500 (identificada como A1). Após o desenvolvimento do método, as condições foram aplicadas para seis amostras de óleo diesel, oriundas dos principais fornecedores do país. Identificadas como A1, A2, B1, B2, C1 e C2, sendo que o número 1 indica o tipo S-500 e o número 2 o tipo S-10, enquanto as letras indicam o fornecedor.

As amostras de óleo diesel foram coletadas em postos de combustíveis da cidade de Medianeira, PR, sendo estas oriundas de diferentes refinarias. Previamente a coleta das amostras, os frascos foram descontaminados e secos e, após a coleta, as amostras foram armazenadas em temperatura controlada ($4 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Antes da amostragem para os ensaios de otimização do método, os frascos contendo o óleo diesel foram agitados por cerca de 5 minutos, assim como após a adição do padrão, a fim de obter uma boa homogeneização. As amostras foram preparadas usando frascos de polietileno de 15 mL da Sarstedt®. Ao final do procedimento de preparo de amostras e/ou previamente à determinação por ICP-OES, as amostras foram aferidas e/ou diluídas com HNO_3 0,5% (v/v).

Todos os materiais utilizados foram previamente lavados e mantidos em contato com solução de Detertec 10% (Vetec®) por 24 horas, para remover os resíduos orgânicos. Posteriormente, foram lavados e mantidos por 24 horas em solução de HNO_3 10% para descontaminação, e por fim foram lavados com água ultra pura.

4.3 PROCEDIMENTO DE RP-DLLME UTILIZADO PARA EXTRAÇÃO DE Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn EM ÓLEO DIESEL

Durante o desenvolvimento do método, os ensaios foram feitos usando uma massa de 5 a 15 g de óleo diesel, a qual foi pesada em um tubo de polipropileno de 15 mL, em triplicata, posteriormente levados ao aquecimento em banho-maria, por aproximadamente 10 minutos. Temperaturas de 60 , 70 e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ foram avaliadas, levando em conta o baixo ponto de ebulição do isopropanol de $82,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Após, foi adicionada aos frascos uma solução extratora, de 0,5 a 1,5 mL, e o frasco foi agitado

manualmente de forma breve (10 vezes) e intensa. Deve-se observar a formação de uma fase turva e logo em seguida o surgimento de micro gotas. A solução extratora utilizada foi uma mistura contendo o solvente dispersor (isopropanol) e o extrator (HNO_3), e foram estudadas proporções de 60 a 80% de dispersor. O extrator foi adicionado nas concentrações de 1 a 2 mol L^{-1} .

Após a adição da solução extratora e breve agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 6000 rpm, em temperatura ambiente, para favorecer a separação da solução em duas fases. Em seguida, com o auxílio de uma pipeta, o excesso de amostra da parte superior do frasco foi removido para facilitar a retirada da fase sedimentada.

A fase aquosa foi coletada com uma pipeta e transferida para um frasco de 15 mL, no qual o volume foi completado para 5 mL com HNO_3 0,5% para posterior determinação por ICP-OES.

Para o desenvolvimento do método empregando RP-DLLME para posterior determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn por ICP-OES, foi feito um planejamento experimental a fim de otimizar o método. Primeiramente realizou-se um planejamento fatorial fracionado e posteriormente um delineamento composto central rotacional (DCCR), a fim de encontrar a condição otimizada para as variáveis do método.

4.3.1 Planejamento fatorial fracionado 2^{5-1}

O planejamento fatorial fracionado foi 2^{5-1} , com 16 pontos fatoriais e 3 pontos centrais, totalizando 19 ensaios. As variáveis independentes foram a temperatura de extração ($^{\circ}\text{C}$), a massa de amostra (g), o volume da solução extratora (mL), a concentração do extrator (mol L^{-1}) e a proporção do dispersor e do extrator (v/v). A variável resposta foi a recuperação dos analitos (%), sendo eles Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn. Na matriz, a resposta foi analisada como ao módulo da diferença da recuperação, ou seja, a diferença do valor em relação a 100%, assim quanto menor o valor, melhor foi a recuperação.

Os valores reais e codificados das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Níveis Reais e Codificados do planejamento 2^{5-1}

Variáveis / Níveis	-1	0	+1
X ₁ - Temperatura extração (°C)	60	70	80
X ₂ - Massa amostra (g)	5,0	10	15
X ₃ - Volume sol. extratora (mL)	0,5	1,0	1,5
X ₄ - Conc. Extrator (mol L ⁻¹)	1,0	1,5	2,0
X ₅ - Proporção dispersor (%)	60	70	80

Foram feitas análises estatísticas de efeito e p-valor, utilizando-se do teste t, a 5% de probabilidade, a partir dos resultados obtidos no processamento dos dados, no software Protimiza Experimental Design. Com o planejamento fracionado, pode-se avaliar a faixa de estudo e a necessidade de ampliação da mesma, e também definir quais variáveis independentes exercem maior influência nas respostas, e mantê-las como fatores para um estudo como fatorial completo.

4.3.2 Planejamento fatorial completo 2^2

Posterior ao planejamento inicial e após determinar as variáveis que mais influenciaram na recuperação dos analitos, realizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), para estabelecer as condições adequadas das variáveis estudadas na microextração, conforme Tabela 4. O DCCR contou com 4 pontos fatoriais, 4 pontos centrais e 4 pontos axiais mais o branco para cada condição, totalizando 12 ensaios.

Tabela 4 - Níveis Reais e Codificados do planejamento 2^2

Variáveis / Níveis	-1,41	-1	0	+1	+1,41
X ₂ - Massa amostra (g)	5,0	5,7	7,5	9,3	10,0
X ₃ - Volume sol. extratora (mL)	0,5	0,64	1,0	1,35	1,5

Os pontos axiais foram calculados de acordo com a equação (2).

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \quad (2)$$

Onde α representa a distância dos pontos axiais e n o número de variáveis independentes.

As análises estatísticas foram ANOVA e de superfície resposta para escolha do modelo com base na significância ($p > 0,05$) dos coeficientes de regressão, utilizando-se do teste t , a 5% de probabilidade. O ajuste do modelo quadrático de superfície de resposta pode ser representado pelo polinômio genérico da equação (3).

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

Onde Y representa a variável dependente, x_i e x_j as variáveis independentes, β_0 , β_i , β_{ii} e β_{ij} os coeficientes de regressão e ε o erro ou o resíduo do modelo.

4.3.3 Confirmação experimental das condições otimizadas

Para a validação do modelo, foram realizados 3 ensaios em triplicata com as condições otimizadas através do planejamento experimental.

Foram feitos os cálculos do erro de ajuste e do erro relativo do modelo, conforme equações 4 e 5. Representado pela razão entre a diferença entre os valores preditos e os valores observados pelo experimento.

$$\text{Erro de ajuste} = E - \hat{E} \quad (4)$$

$$\text{Erro relativo} = [(E - \hat{E})/E] \times 100 \quad (5)$$

Onde E representa o valor observado pelo experimento e \hat{E} o valor predito pelo modelo.

4.4 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO

Para otimização do método proposto, todos os experimentos foram feitos usando adição de analito e, foi avaliado a recuperação de cada analito. Diretamente à amostra de óleo diesel foi adicionado o padrão multielementar S-21+K, e em seguida foi agitado por cerca de 5 minutos para homogeneizar a amostra e o padrão, e minimizar os possíveis erros. Às amostras de óleo diesel, foi adicionado $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$ de cada analito. Os cálculos referentes a esses ensaios foram efetuados a partir da equação 6.

$$\text{Recuperação em \%} = [(C_1 - C_2) / C_3] \times 100 \quad (6)$$

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE REVERSA

A partir de ensaios preliminares obtidos usando a RP-DLLME e baseado no estudo reportado por López-Garcia, Vicente-Martínez e Hernández-Córdoba (2014), chegou-se a conclusão que o uso de 5 variáveis seria adequado para o planejamento experimental. As variáveis estudadas foram temperatura de extração (60, 70 e 80 °C), a massa de amostra (5, 10 e 15 g), o volume da solução extratora (0,5, 1 e 1,5 mL), a concentração do extrator (1, 1,5 e 2 mol L⁻¹) e proporção do dispersor na solução extratora (60, 70 e 80%).

Todos os ensaios envolvidos na otimização do método proposto foram feitos através da adição de 1 µg g⁻¹ do padrão de referência (Conostan®, S-21+K), o qual apresenta concentrações conhecidas dos analitos. A Figura 5 mostra a separação das fases, durante a execução da RP-DLLME onde na camada superior está a amostra e na inferior a solução aquosa com os analitos.

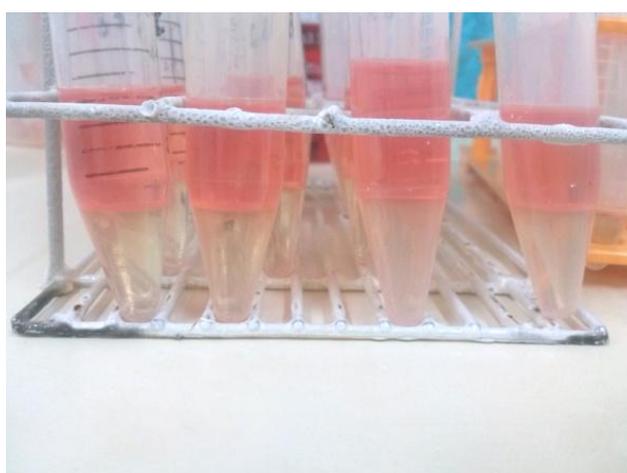


Figura 5 - Amostra (camada superior) e solução aquosa com os analitos (camada inferior)

Fonte: Autoria própria.

5.1.1 Planejamento experimental inicial

Para otimização dos parâmetros envolvidos no método de RP-DLLME para posterior determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn em óleo diesel, inicialmente foi utilizado um planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} , para avaliar o efeito de 5 variáveis. A matriz de ensaios é ilustrada na Tabela 5, com os valores codificados dos 19 ensaios.

Tabela 5 - Matriz do Planejamento Experimental Inicial com Níveis Reais e Codificados das Variáveis

Ensaio	Temperatura (°C)	Massa (g)	Volume de solução (mL)	Concentração de HNO ₃ (mol L ⁻¹)	Proporção dispersor/extractor
1	-1 (60)	-1 (5)	-1 (0,5)	-1 (1)	1 (80)
2	1 (80)	-1 (5)	-1 (0,5)	-1 (1)	-1 (60)
3	-1 (60)	1 (15)	-1 (0,5)	-1 (1)	-1 (60)
4	1 (80)	1 (15)	-1 (0,5)	-1 (1)	1 (80)
5	-1 (60)	-1 (5)	1 (1,5)	-1 (1)	-1 (60)
6	1 (80)	-1 (5)	1 (1,5)	-1 (1)	1 (80)
7	-1 (60)	1 (15)	1 (1,5)	-1 (1)	1 (80)
8	1 (80)	1 (15)	1 (1,5)	-1 (1)	-1 (60)
9	-1 (60)	-1 (5)	-1 (0,5)	1 (2)	-1 (60)
10	1 (80)	-1 (5)	-1 (0,5)	1 (2)	1 (80)
11	-1 (60)	1 (15)	-1 (0,5)	1 (2)	1 (80)
12	1 (80)	1 (15)	-1 (0,5)	1 (2)	-1 (60)
13	-1 (60)	-1 (5)	1 (1,5)	1 (2)	1 (80)
14	1 (80)	-1 (5)	1 (1,5)	1 (2)	-1 (60)
15	-1 (60)	1 (15)	1 (1,5)	1 (2)	-1 (60)
16	1 (80)	1 (15)	1 (1,5)	1 (2)	1 (80)
17	0 (70)	0 (10)	0 (1)	0 (1,5)	0 (70)
18	0 (70)	0 (10)	0 (1)	0 (1,5)	0 (70)
19	0 (70)	0 (10)	0 (1)	0 (1,5)	0 (70)

Posteriormente, foi feita a determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn por ICP-OES nas soluções obtidas empregando as condições descritas no planejamento experimental. Os resultados obtidos, mostrados na Tabela 6, foram calculados de acordo com a recuperação de cada analito. Para cada condição foi realizado um branco analítico, ao qual não foi adicionada a solução padrão.

Tabela 6 - Respostas do Planejamento Experimental Inicial. Resultados em %, n=3.

Ensaio	Recuperação (%) \pm Desvio padrão						
	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
1	108 \pm 1	90,8 \pm 4	108 \pm 4	97,3 \pm 6	97,9 \pm 4	97,0 \pm 5	95,3 \pm 4
2	108 \pm 8	87,6 \pm 7	113 \pm 5	92,4 \pm 7	93,5 \pm 6	91,1 \pm 7	90,0 \pm 6
3	88,0 \pm 2	86,2 \pm 3	114 \pm 4	89,2 \pm 7	93,9 \pm 4	92,4 \pm 3	90,8 \pm 4
4	86,3 \pm 3	85,1 \pm 3	117 \pm 3	83,4 \pm 3	92,5 \pm 4	91,1 \pm 4	88,3 \pm 3
5	102 \pm 12	114 \pm 7	106 \pm 7	109 \pm 11	115 \pm 8	116 \pm 9	108 \pm 9
6	121 \pm 5	116 \pm 4	103 \pm 3	120 \pm 6	116 \pm 5	118 \pm 5	111 \pm 4
7	83,8 \pm 1	93,6 \pm 1	106 \pm 1	104 \pm 10	99,5 \pm 1	97,5 \pm 2	93,4 \pm 2
8	72,8 \pm 3	89,2 \pm 4	114 \pm 4	85,4 \pm 4	95,0 \pm 4	94,5 \pm 5	86,7 \pm 5
9	114 \pm 4	95,8 \pm 4	101 \pm 3	104 \pm 2	103 \pm 4	102 \pm 3	103 \pm 3
10	101 \pm 1	86,8 \pm 2	112 \pm 3	95,3 \pm 8	92,9 \pm 3	91,3 \pm 4	88,0 \pm 2
11	85,0 \pm 1	86,1 \pm 4	112 \pm 5	88,3 \pm 7	92,7 \pm 8	90,4 \pm 7	91,4 \pm 9
12	88,5 \pm 5	87,7 \pm 5	113 \pm 5	90,0 \pm 3	96,7 \pm 4	93,0 \pm 5	93,3 \pm 5
13	111 \pm 5	111 \pm 3	103 \pm 3	112 \pm 3	113 \pm 3	115 \pm 5	109 \pm 4
14	102 \pm 6	101 \pm 4	108 \pm 3	115 \pm 10	103 \pm 3	104 \pm 4	99,2 \pm 1
15	95,0 \pm 5	89,2 \pm 6	111 \pm 3	101 \pm 8	96,5 \pm 4	94,6 \pm 3	90,6 \pm 5
16	97,2 \pm 4	108 \pm 3	104 \pm 2	109 \pm 4	108 \pm 3	109 \pm 8	106 \pm 3
17	93,5 \pm 8	104 \pm 9	100 \pm 9	105 \pm 11	104 \pm 9	105 \pm 3	102 \pm 3
18	87,6 \pm 4	96,3 \pm 4	103 \pm 3	100 \pm 8	102 \pm 4	101 \pm 3	96,5 \pm 4
19	92,0 \pm 10	99,4 \pm 7	104 \pm 7	103 \pm 8	103 \pm 8	103 \pm 7	99,7 \pm 7

No programa estatístico foi utilizada a resposta como a diferença do valor em relação a 100%, em módulo, para tornar possível a interpretação dos efeitos das variáveis independentes. Por isso, na Tabela 7 está mostrada a resposta como diferença para cada analito.

Tabela 7- Respostas do Planejamento Experimental Inicial. Resultados como a diferença de 100% em relação a recuperação, n=3.

(continua)

Ensaio	Diferença (%)						
	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
1	8,0	9,2	7,6	2,7	2,1	3,0	47
2	8,1	12,4	13,2	7,6	6,5	8,9	10,0
3	12,0	13,8	14,1	10,8	6,1	7,6	9,2
4	13,7	14,9	17,5	16,6	7,5	8,9	11,7
5	1,8	14,0	5,9	9,1	15,5	16,0	7,7
6	21,3	15,9	3,4	20,2	16,1	18,1	11,5
7	16,2	6,4	6,3	4,1	0,5	2,5	6,6

Tabela 7 - Respostas do Planejamento Experimental Inicial. Resultados como a diferença de 100% em relação a recuperação, n=3.

(conclusão)

Ensaio	Diferença (%)						
	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
8	27,2	10,8	14,2	14,6	5,0	5,5	13,3
9	13,6	4,2	1,3	3,7	3,5	2,0	3,4
10	0,7	13,2	12,5	4,7	7,1	8,7	12,0
11	15,0	13,9	12,0	11,7	7,3	9,6	8,6
12	11,5	12,3	12,9	10,0	3,3	7,0	6,7
13	10,7	10,8	3,2	12,0	12,6	14,6	9,1
14	2,3	1,5	7,9	14,8	3,2	4,1	0,8
15	5,0	10,8	11,1	0,7	3,5	5,4	9,4
16	2,8	7,7	3,7	9,5	8,5	8,7	6,1
17	6,5	3,7	0,1	5,4	4,5	4,6	2,2
18	12,4	3,7	3,5	0,4	1,6	0,7	3,5
19	8,0	0,6	3,9	3,2	2,6	3,2	0,3

Pode-se observar na Tabela 6 que a recuperação dos analitos variou de 72,8% (ensaio 8, Al) a 121% (ensaio 6, Al) e recuperação quantitativa foi obtida para o Cu com 100% (ensaio 17). Os pontos centrais apresentaram um erro padrão de até $\pm 3,72\%$, em relação a recuperação, indicando uma boa precisão do método. Com esses resultados, foi possível calcular os efeitos estimados das cinco variáveis estudadas, que são apresentadas da Tabela 8.

Tabela 8 - Efeitos dos Fatores Estudados para Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn

					(continua)
	Nome	Efeito ^a	Erro padrão	t calculado	p-valor
	Média	10,624	1,768	6,008	0,000
	Curvatura	-3,389	8,900	-0,381	0,710
Al	Temperatura (x_1)	0,659	3,537	0,186	0,855
	Massa amostra (x_2)	4,616	3,537	1,305	0,216
	Conc. extrator (x_4)	-5,841	3,537	-1,652	0,125
	Proporção (x_5)	0,856	3,537	0,242	0,813
	Média	10,738	0,979	10,966	0,000
	Curvatura	-16,123	4,929	-3,271	0,007
Cd	Temperatura (x_1)	0,691	1,958	0,353	0,730
	Massa amostra (x_2)	1,199	1,958	0,612	0,552
	Volume disp./ext. (x_3)	-1,999	1,958	-1,021	0,328

Tabela 8 - Efeitos dos Fatores Estudados para Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn

					(conclusão)
	Nome	Efeito^a	Erro padrão	t calculado	p-valor
Cd	Conc. extrator (x_4)	-2,856	1,958	-1,458	0,170
	Proporção (x_5)	1,531	1,958	0,782	0,449
	Média	9,173	0,837	10,963	0,000
	Curvatura	-13,345	4,211	-3,169	0,008
	Temperatura (x_1)	2,970	1,673	1,775	0,101
Cu	Massa amostra (x_2)	4,605	1,673	2,752	0,018*
	Volume disp./ext. (x_3)	-4,437	1,673	-2,652	0,021*
	Conc. extrator (x_4)	-2,205	1,673	-1,318	0,212
	Proporção (x_5)	-1,813	1,673	-1,083	0,300
	Média	9,542	1,243	7,675	0,000
	Curvatura	-13,070	6,258	-2,089	0,059
	Temperatura (x_1)	5,414	2,486	2,177	0,051
Fe	Massa amostra (x_2)	0,396	2,486	0,159	0,876
	Volume disp./ext. (x_3)	2,169	2,486	0,872	0,400
	Conc. extrator (x_4)	-2,336	2,486	-0,940	0,366
	Proporção (x_5)	1,276	2,486	0,513	0,617
	Média	6,753	1,080	6,250	0,000
	Curvatura	-7,673	5,438	-1,411	0,184
	Temperatura (x_1)	0,786	2,161	0,364	0,722
Mn	Massa amostra (x_2)	-3,124	2,161	-1,446	0,174
	Volume disp./ext. (x_3)	2,679	2,161	1,240	0,239
	Conc. extrator (x_4)	-1,286	2,161	-0,595	0,563
	Proporção (x_5)	1,871	2,161	0,866	0,404
	Média	8,159	1,172	6,961	0,000
	Curvatura	-10,657	5,899	-1,807	0,096
	Temperatura (x_1)	1,165	2,344	0,497	0,628
Ni	Massa amostra (x_2)	-2,530	2,344	-1,079	0,302
	Volume disp./ext. (x_3)	2,385	2,344	1,017	0,329
	Conc. extrator (x_4)	-1,328	2,344	-0,566	0,582
	Proporção (x_5)	2,210	2,344	0,943	0,364
	Média	8,181	0,812	10,080	0,000
	Curvatura	-12,356	4,085	-3,025	0,011
	Temperatura (x_1)	1,655	1,623	1,020	0,328
Zn	Massa amostra (x_2)	1,537	1,623	0,947	0,362
	Volume disp./ext. (x_3)	-0,215	1,623	-0,132	0,897
	Conc. extrator (x_4)	-2,317	1,623	-1,428	0,179
	Proporção (x_5)	1,233	1,623	0,759	0,462

^aOs efeitos são apresentados em %; * $p \leq 0,05$.

Pode-se verificar que apenas para um elemento (Cu) obteve-se variável significativa, que apresentou p-valor $< 0,05$, no intervalo de confiança de 95%, para massa e volume, sendo que mostrou um efeito positivo sobre a x_2 (+4,6) e negativo sobre o x_3 (-4,4).

Como os resultados foram pela diferença em relação a 100% de recuperação, logo, interpreta-se que a massa de amostra (x_2) pode apresentar melhor resultado com valores mais baixos, pois caso fosse utilizado um valor maior (efeito positivo) iria aumentar a diferença em relação a 100%. Já no caso da variável volume de dispersor (x_3), entende-se que o efeito negativo indica que reduzindo o volume também resultaria numa resposta de maior diferença e menor recuperação, então se pode considerar uma adequação da faixa de estudo para um valor maior do volume.

Para o estudo seguinte (DCCR), a faixa de estudo da massa de amostra foi reduzida e ficou entre 5,0 e 10,0 g. Massas inferiores a estas não foram investigadas, pois uma das vantagens da RP-DLLME é a possibilidade de emprego de massas elevadas de amostra. O volume de solução dispersora/extratora nos ensaios subsequentes ficou entre 0,5 e 1,5 mL, pois volumes maiores não são recomendados para o método de microextração.

Em relação as outras variáveis temperatura (x_1), concentração do extrator (x_4) e proporção (x_5), nenhum elemento apresentou p-valor $< 0,05$, portanto estas não foram consideradas como variável dependente no planejamento posterior. O valor da temperatura foi fixado no ponto central, 70 °C, assim como o valor da proporção, 70%. Já a concentração do extrator optou-se pelo maior valor da faixa de estudo, de 2 mol L⁻¹, para garantir a força iônica do extrator e melhorar a solvatação dos analitos para a fase aquosa.

5.1.2 Planejamento fatorial completo

A partir do planejamento inicial e redefinição das faixas de estudo das variáveis significativas, sendo elas massa de amostra e volume de solução dispersora/extratora, os valores da matriz experimental para DCCR 2² são mostrados na Tabela 9, com os valores codificados dos 12 ensaios.

Tabela 9 - Matriz do DCCR com Níveis Reais e Codificados das Variáveis

Ensaio	Massa (g)	Volume (mL)
1	-1 (5,7)	-1 (0,64)
2	1 (9,3)	-1 (0,64)
3	-1 (5,7)	1 (1,35)
4	1 (9,3)	1 (1,35)
5	-1,41 (5)	0 (1)
6	1,41 (10)	0 (1)
7	0 (7,5)	-1,41 (0,5)
8	0 (7,5)	1,41 (1,5)
9	0 (7,5)	0 (1)
10	0 (7,5)	0 (1)
11	0 (7,5)	0 (1)
12	0 (7,5)	0 (1)

Os resultados encontrados com o planejamento completo estão na Tabela 10. Ressalta-se que na análise estatística foi utilizada a resposta como o módulo da diferença entre o valor de recuperação dos 100%.

Tabela 9 - Respostas do Delineamento Composto Central Rotacional. Resultados em %, n=3.

Ensaio	Recuperação (%) ± Desvio padrão							
	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	76,7 ± 8	91,4 ± 8	85,1 ± 7	85,7 ± 7	92,2 ± 8	90,5 ± 8	54,4 ± 9	93,5 ± 8
2	90,9 ± 7	103 ± 8	90,7 ± 11	83,6 ± 8	104 ± 6	103 ± 7	34,9 ± 9	95,3 ± 8
3	79,2 ± 5	109 ± 3	93,5 ± 4	102 ± 3	106 ± 3	106 ± 4	89,1 ± 7	108 ± 3
4	86,9 ± 6	105 ± 2	93,0 ± 2	100 ± 1	103 ± 1	103 ± 1	90,6 ± 4	104 ± 2
5	87,7 ± 9	106 ± 5	95,7 ± 5	102 ± 5	105 ± 5	104 ± 4	99,1 ± 2	109 ± 5
6	94,0 ± 5	103 ± 4	94,3 ± 3	102 ± 5	103 ± 4	102 ± 4	82,6 ± 5	104 ± 6
7	100 ± 6	98,9 ± 8	94,1 ± 6	98,8 ± 5	101 ± 7	100 ± 9	83,0 ± 7	108 ± 6
8	93,4 ± 9	110 ± 8	89,3 ± 7	103 ± 6	106 ± 8	105 ± 8	95,7 ± 8	106 ± 8
9	95,4 ± 4	104 ± 4	92,5 ± 4	99,2 ± 3	104 ± 3	103 ± 3	93,9 ± 8	105 ± 3
10	89,1 ± 8	103 ± 5	92,9 ± 2	100 ± 2	103 ± 2	102 ± 5	94,7 ± 8	104 ± 4
11	88,0 ± 7	101 ± 2	92,0 ± 2	97,6 ± 3	102 ± 1	99,7 ± 2	88,8 ± 8	101 ± 3
12	86,6 ± 4	96,8 ± 6	89,5 ± 6	93,8 ± 4	98,2 ± 5	95,5 ± 5	81,8 ± 7	97,2 ± 4

Na Tabela 11 é mostrada a resposta como a diferença do valor em relação a 100%, em módulo, esses valores foram utilizados no programa estatístico.

Tabela 10 - Respostas do Delineamento Composto Central Rotacional. Resultados em %, n=3.

Ensaio	Diferença (%)							
	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	23,3	8,6	14,9	14,3	7,8	9,5	45,6	6,5
2	9,1	3,4	9,3	16,4	4,0	2,9	66,0	4,7
3	20,8	9,4	6,5	2,1	6,4	6,3	10,9	8,2
4	13,1	5,1	7,0	0,2	2,9	3,4	9,4	4,5
5	12,3	6,3	4,3	2,5	5,4	4,0	0,9	9,4
6	6,0	2,6	5,7	2,3	3,5	2,4	17,4	3,8
7	0,4	1,1	5,9	1,2	1,4	0,3	17,0	7,6
8	6,6	9,8	10,7	3,2	5,7	5,0	4,3	6,2
9	4,6	3,8	7,5	0,8	3,8	2,6	6,1	4,9
10	10,9	3,4	7,1	0,1	3,5	1,8	5,3	3,6
11	12,0	1,0	8,0	2,4	2,1	0,3	11,2	1,2
12	13,4	3,2	10,5	6,2	1,8	4,5	18,2	2,8

Conforme dados apresentados na Tabela 10, observa-se que a recuperação dos analitos obteve menor variação, comparada ao planejamento inicial, de 76,7% (ensaio 1, Al) a 110% (ensaio 8, Cd) e o melhor valor de recuperação foi para o Fe com 100% (ensaio 10). Os pontos centrais apresentaram um erro padrão de até $\pm 4,3\%$.

Utilizando os dados apresentados na Tabela 11 foi possível calcular os efeitos das duas variáveis estudadas, os quais estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 11 - Efeitos dos Fatores Estudados para Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn

					(continua)
	Nome	Efeito ^a	Erro padrão	t calculado	p-valor
Al	Média	10,234	3,449	2,968	0,025
	Massa amostra (x_2)	-3,867	2,439	-1,586	0,164
	Massa amostra (x_2^2)	2,017	2,726	0,740	0,487
	Volume dispersor (x_3)	1,280	2,439	0,525	0,618
	Volume dispersor (x_3^2)	-0,810	2,726	-0,297	0,776
	($x_2 \cdot x_3$)	1,614	3,449	0,468	0,656
Cd	Média	2,865	1,001	2,863	0,029
	Massa amostra (x_2)	-1,839	0,707	-2,600	0,041*
	Massa amostra (x_2^2)	1,193	0,791	1,508	0,182
	Volume dispersor (x_3)	1,854	0,707	2,621	0,040*
	Volume dispersor (x_3^2)	1,718	0,791	2,172	0,073
	($x_2 \cdot x_3$)	0,231	1,001	0,231	0,825

Tabela 12 - Efeitos dos Fatores Estudados para Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn

(conclusão)					
	Nome	Efeito ^a	Erro padrão	t calculado	p-valor
Cu	Média	8,268	1,675	4,937	0,003
	Massa amostra (x_2)	-0,394	1,184	-0,333	0,751
	Massa amostra (x_2^2)	-0,943	1,324	-0,712	0,503
	Volume dispersor (x_3)	-0,489	1,184	-0,413	0,694
	Volume dispersor (x_3^2)	0,720	1,324	0,544	0,606
	($x_2 \cdot x_3$)	1,532	1,675	0,915	0,396
Fe	Média	2,385	2,990	0,797	0,456
	Massa amostra (x_2)	0,019	2,115	0,009	0,993
	Massa amostra (x_2^2)	1,495	2,364	0,633	0,550
	Volume dispersor (x_3)	-3,199	2,115	-1,513	0,181
	Volume dispersor (x_3^2)	1,381	2,364	0,584	0,580
	($x_2 \cdot x_3$)	-1,001	2,990	-0,335	0,749
Mn	Média	2,818	0,862	3,270	0,017
	Massa amostra (x_2)	-1,252	0,609	-2,055	0,086
	Massa amostra (x_2^2)	1,147	0,681	1,684	0,143
	Volume dispersor (x_3)	0,443	0,609	0,727	0,494
	Volume dispersor (x_3^2)	0,672	0,681	0,986	0,362
	($x_2 \cdot x_3$)	0,051	0,862	0,059	0,955
Ni	Média	2,313	1,291	1,792	0,123
	Massa amostra (x_2)	-1,456	0,913	-1,595	0,162
	Massa amostra (x_2^2)	1,105	1,020	1,082	0,321
	Volume dispersor (x_3)	0,497	0,913	0,545	0,605
	Volume dispersor (x_3^2)	0,811	1,020	0,794	0,457
	($x_2 \cdot x_3$)	0,900	1,291	0,697	0,512
Zn	Média	3,119	0,671	4,645	0,004
	Massa amostra (x_2)	-1,686	0,475	-3,552	0,012*
	Massa amostra (x_2^2)	1,535	0,531	2,892	0,028*
	Volume dispersor (x_3)	-0,064	0,475	-0,136	0,896
	Volume dispersor (x_3^2)	1,706	0,531	3,215	0,018*
	($x_2 \cdot x_3$)	-0,456	0,671	-0,679	0,522

^aOs efeitos são apresentados em %; * $p \leq 0,05$. Termos lineares: x_2 e x_3 ; termos quadráticos: x_2^2 e x_3^2 ; termo de interação: $x_2 \cdot x_3$.

Pode-se verificar que as variáveis significativas com p-valor < 0,05, ou seja, no intervalo de confiança de 95%, foram x_1 e x_2 para Cd, e x_1 , x_1^2 e x_2^2 para Zn. Os demais analitos não tiveram termo significativo.

Os coeficientes de regressão foram calculados considerando-se apenas os termos estatisticamente significativos, como mostra a Tabela 13.

Tabela 12 - Coeficientes de Regressão dos Fatores Estudados para Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn

	Nome	Coeficiente	Erro padrão	t calculado	p-valor
Cd	Média	4,805	0,666	7,213	5,01E-05
	Massa amostra (x_1)	-1,839	0,816	-2,255	0,051
	Volume dispersor (x_2)	1,854	0,816	2,273	0,049
Zn	Média	3,119	0,604	5,162	8,62E-04
	Massa amostra (x_1)	-1,686	0,427	-3,947	0,0042
	Massa amostra (x_1^2)	1,535	0,478	3,213	0,0124
	Volume dispersor (x_2^2)	1,706	0,478	3,572	0,0073

Assim, obteve-se um modelo polinomial de primeira ordem para o Cd (equação 7), e um modelo de segunda ordem para o Zn (equação 8).

$$Y = 4,805 - 1,839 x_1 + 1,854 x_2 \quad (7)$$

$$Y = 3,119 - 1,686 x_1 + 1,535 x_1^2 + 1,706 x_2^2 \quad (8)$$

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 14. É necessário a ANOVA para que se tenha uma avaliação da qualidade do ajuste do modelo aos dados.

Tabela 13 - Análise de variância do Cd e Zn (intervalo de confiança de 95%)

	Fonte de Variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F _{calculado}	F _{tabelado}	F _{cal} /F _{tab}	p-valor
Cd	Regressão	54,573	2	27,286	5,124	4,256	1,204	0,0327
	Resíduos	47,930	9	5,326				
	Total	102,503	11					
Zn	Regressão	50,868	3	16,956	11,612	4,066	2,856	0,00276
	Resíduos	11,682	8	1,460				
	Total	62,549	11					

% variação explicada (R^2)_{Cd} = 53,24%, (R^2)_{Zn} = 81,32%; ^aSoma de quadrados; ^bGraus de liberdade; ^cQuadrados médios.

Para o Cd o modelo foi significativo, no intervalo de confiança de 95%, pois apresenta p-valor de 0,0327, porém o $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} possuem valores muito próximos, e o coeficiente de regressão R^2 é consideravelmente baixo (53,2%), assim esse modelo não pode ser usado para predição.

Já para o Zn, segundo a ANOVA, o p-valor está abaixo do intervalo de confiança então o modelo é válido. O $F_{\text{calculado}}$ é cerca de 3 vezes maior que o F_{tabelado} , e o valor do coeficiente de determinação da regressão R^2 é aceitável com 81,3% de ajuste, logo pode ser utilizado como modelo de predição.

Como o modelo para Zn foi validado, foi possível construir uma superfície de resposta, através dela pode-se analisar se existe uma tendência de uma região ótima com maiores porcentagens de recuperação do analito, como observado na Figura 6.

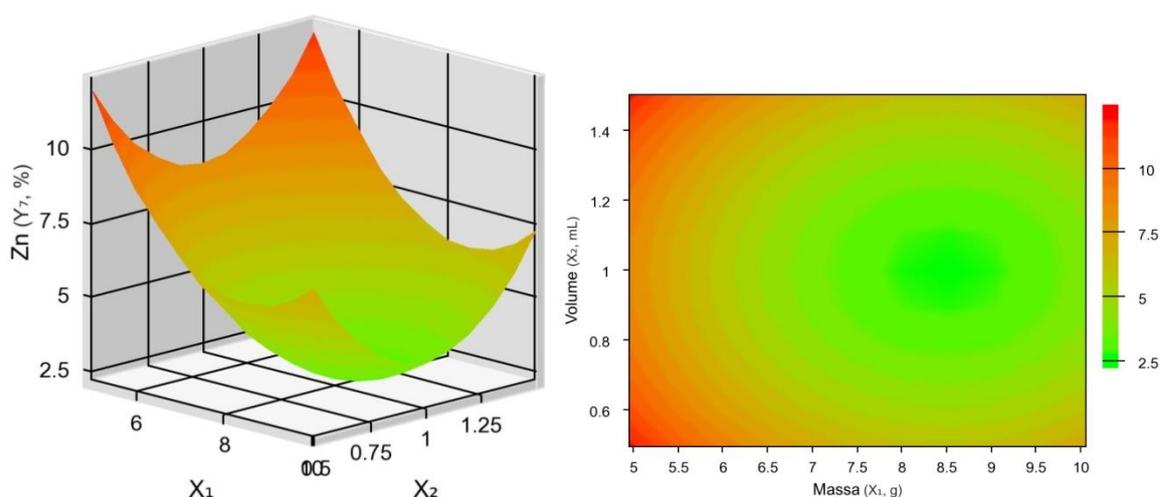


Figura 6 - Superfície Resposta e de contorno da diferença em relação a 100% de recuperação de Zn em óleo diesel

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar através da análise da superfície de resposta e curvas de contorno que há uma região ótima para a recuperação de Zn em diesel, na faixa de 8 a 9 g de amostras e 0,9 a 1,1 mL de solução extratora.

Através do modelo codificado, pode-se obter os valores das condições otimizadas para a massa e volume, efetuando derivada parcial e igualando a zero.

Assim, com os valores de x_1 e x_2 codificados pode-se usar a Equação 9 para encontrar os valores reais, através das expressões que os relacionam.

$$x_i = \frac{X_i - \bar{x}}{\tau} \quad (9)$$

Onde,

x_i = valor codificado

X_i = valor real

\bar{x} = média

τ = espaçamento entre 0 e 1

Por fim, para o Zn a condição otimizada nesse DCCR foi de 1 mL de solução extratora e 8,5 g de amostra. Como obteve-se apenas um modelo, não foi necessário utilizar metodologia para otimização simultânea. A Tabela 15 mostra as condições estabelecidas através desse planejamento para efetuar o RP-DLLME em amostra de óleo diesel.

Tabela 14 - Condições otimizadas e escolhidas da RP-DLLME

Fatores	Valores
Solvente dispersor	isopropanol
Solvente extrator	HNO ₃
Conc. Extrator (mol L ⁻¹)	2
Proporção dispersor (%)	70
Proporção extrator (%)	30
Volume solução (mL)	1
Massa amostra (g)	8,5
Temperatura (°C)	70

López-García, Vicente-Martínez e Hernández-Córdoba (2014) utilizaram HNO₃ como solução extratora e isopropanol como dispersor, na proporção de 25 e 75% respectivamente e, com um volume de 1 mL da solução, na RP-DLLME para extração de Cd e Pb em amostras de óleos vegetais. Anwar et al. (2004) também utilizou HNO₃ em procedimentos de extração assistida por ultrassom e extraiu Cu,

Fe, Ni e Zi em amostras de óleos comestíveis. Para o RP-DLLME o solvente extrator deve ser insolúvel na matriz da amostra. Já o solvente dispersor, deve ser miscível na amostra e no solvente extrator (FARAJZADEH et al, 2014).

5.1.3 Validação da otimização

Para a validação das condições otimizadas encontradas pelo DCCR, foram feitos 3 ensaios nas condições da Tabela 15, em triplicata, e comparado com os valor predito pelo modelo, Tabela 16.

Tabela 15 - Ensaios de validação, n= 3.

Analito	Recuperação (%)				Diferença (%)		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média ± SD (observados)	Preditos*	Erro Ajuste	Erro Relativo
Al	91,7	97,9	94,4	94,6 ± 3			
Cd	94,9	93,9	98,3	95,7 ± 2			
Cu	94,2	90,2	93,8	92,7 ± 2			
Fe	99,7	97,2	102	99,6 ± 2			
Mn	105,1	102	108	105 ± 3			
Ni	98,1	97,5	105	100 ± 4			
Zn	90,8	110	101	101 ± 10	3,13	2,18	2,34

*Somente para Zn o modelo foi válido.

O ajuste do modelo estatístico aos dados experimentais foi confirmado pelo valor predito do Zn. A diferença de recuperação em relação a 100% foi de 3,13% comprovando o ajuste adequado do modelo aos dados experimentais, que foi de $101 \pm 10\%$. Assim, a faixa de recuperação predita pelo modelo, é de 96,9 a 103% podendo variar de acordo com o erro relativo de $\pm 2,34\%$ em relação a 100%. Logo a faixa amplia-se para 92,7 a 107%.

Através dos resultados obtidos nesses ensaios, com médias de 92,7% a 105% e considerando o SD, pode-se observar que esse modelo também é adequado para os demais analitos, pois se encontram dentro da faixa de previsão do modelo.

5.2 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO

Para os ensaios de recuperação, foram utilizados 6 amostras de óleo diesel que foram nomeadas de A1, A2, B1, B2, C1 e C2, sendo que o número 1 significa que o óleo diesel é S-500, e o número 2 se refere ao S-10, as letras são respectivas ao fornecedor. Os ensaios foram conduzidos de acordo com as condições otimizadas da Tabela 15, e podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 16 - Ensaios de recuperação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn para diferentes tipos de óleo diesel utilizando RP-DLLME, n=3.

		Recuperação (%)						
Ensaio		Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
1	A1	94,4 ± 4	98,3 ± 4	93,8 ± 4	103 ± 4	108 ± 3	105 ± 4	101 ± 4
2	A2	114 ± 5	94,3 ± 4	91,0 ± 4	93,1 ± 3	103 ± 5	101 ± 5	116 ± 5
3	B1	103 ± 6	97,6 ± 1	94,6 ± 2	97,0 ± 6	105 ± 3	96,4 ± 5	129 ± 5
4	B2	100 ± 3	92,2 ± 2	89,8 ± 1	94,0 ± 4	102 ± 1	96,2 ± 4	110 ± 4
5	C1	95,1 ± 5	89,7 ± 1	85,4 ± 3	91,0 ± 2	97,4 ± 1	98,0 ± 3	107 ± 3
6	C2	99,8 ± 4	92,4 ± 1	88,5 ± 2	95,0 ± 1	100 ± 2	99,5 ± 3	115 ± 5

Recuperação (%) ± SD (%).

A partir da utilização da RP-DLLME e determinação por ICP-OES foi possível encontrar valores de recuperação para Al que variaram de 94,4 a 114%, para o Cd de 89,7 a 98,3%, para o Cu de 85,4 a 94,6%, para o Fe de 91,0 a 103%, para o Mn de 97,4 a 108%, para o Ni de 96,2 a 105% e para Zn de 101 a 129%, sendo que o maior SD obtido foi 6% e o menor de 1%.

De acordo com González e Herrador (2007), a recuperação deve estar entre 80 e 110% e com um SD máximo de 11%. Assim, tanto os valores de recuperação quanto os valores de SD foram adequados, o que ressalta a exatidão e precisão do método, ainda levando em consideração a concentração dos analitos na amostra (1,0 µg g⁻¹).

5.3 DETERMINAÇÃO DE Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn EM ÓLEO DIESEL

Com as condições de RP-DLLME otimizadas, e com boa faixa de recuperação dos analitos, foi realizada a determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn nas 6 amostras de óleo diesel comercial A1, A2, B1, B2, C1 e C2.

Para a determinação do LD e do LQ do método, Tabela 18, foi levado em consideração volume final da solução, massa da amostra e diluição durante o preparo das amostras, obedecendo o critério de 3 e 10 leituras da amostra.

Tabela 17 - Características analíticas para Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn pelo método RP-DLLME ICP-OES

Analito	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	0,0289	0,0185
Cd	0,0018	0,0005
Cu	0,0018	0,0014
Fe	0,0082	0,0060
Mn	0,0005	0,0004
Ni	0,0029	0,0012
Zn	0,0054	0,0026

Os resultados das determinações podem ser observados na Tabela 19.

Tabela 18 - Determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn para diferentes tipos de óleo diesel utilizando RP-DLLME ICP-OES

Amostras	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)						
	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
A1	0,100 \pm 5	<0,0005	0,035 \pm 6	0,058 \pm 11	<0,0004	<0,0012	0,126 \pm 11
A2	<0,0185	<0,0005	0,009 \pm 28	0,104 \pm 5	<0,0004	<0,0012	0,039 \pm 22
B1	0,100 \pm 7	<0,0005	0,007 \pm 28	0,115 \pm 5	<0,0004	<0,0012	0,073 \pm 35
B2	0,101 \pm 4	<0,0005	<0,0014	0,032 \pm 31	<0,0004	<0,0012	0,026 \pm 39
C1	0,102 \pm 19	<0,0005	<0,0014	0,049 \pm 24	<0,0004	<0,0012	0,150 \pm 9
C2	0,074 \pm 5	<0,0005	<0,0014	0,034 \pm 6	<0,0004	<0,0012	0,138 \pm 6

A detecção do Al foi possível para todas as amostras, com exceção do óleo diesel A2, sendo que os valores obtidos para todas as amostras foram similares, próximos de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$, apenas o C2 teve o valor menor ($0,074 \mu\text{g g}^{-1}$). Já para Cd, Cu, Mn e Ni, os valores obtidos foram abaixo do LOQ para a maioria das amostras, com exceção de Cu na amostra A1, que a concentração foi de $0,035 \mu\text{g g}^{-1}$.

Em todas as amostras foram encontrados valores quantificáveis de Fe e Zn. A menor concentração de Fe foi de $0,032 \mu\text{g g}^{-1}$ para a amostra B2, e a maior concentração para B1 com $0,115 \mu\text{g g}^{-1}$. E para o Zn a menor concentração foi de $0,026 \mu\text{g g}^{-1}$ para B2 e para C1 teve-se a maior concentração com $0,150 \mu\text{g g}^{-1}$.

Para todas as amostras, os resultados para Cd, Mn e Ni foram menores que os limites de quantificação.

6 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o método desenvolvido empregando RP-DLLME e posterior determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn por ICP-OES é simples, dispensa o uso de elevadas quantidades de solventes orgânicos, reduzindo o risco de interferências na determinação por ICP-OES e também a geração de resíduos. Além disso, os resultados apresentaram boa precisão e exatidão. Com a elevada massa de amostra empregada foi possível obter LQs extremamente baixos, podendo ser comparados àqueles obtidos por técnicas ainda mais sensíveis, como é o caso do ICP-MS.

Com relação à presença de contaminantes nas amostras de óleo diesel, foi possível quantificar Al, Fe e Zn de 0,026 até 0,150 $\mu\text{g g}^{-1}$ nas amostras estudadas. Esses valores, que são considerados traços, porém podem de alguma forma interferir na qualidade do óleo diesel, conforme dados da literatura.

Por fim, ressalta-se a importância do controle de qualidade do óleo diesel, considerando que é o combustível mais consumido no país e também o mais poluente, devido sua composição, além dos relatórios recentes constarem um grande número de não conformidades com as especificações da norma em vigor. Portanto, as concentrações de contaminantes em óleo diesel podem ser determinadas pelo método proposto, com a finalidade de um controle ambiental e rastreamento dos componentes das emissões atmosféricas.

7 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis 2016**. Rio de Janeiro: ANP, 2016.

____ANP. **Dados estatísticos**. Janeiro de 2017. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>, acesso em 15 de fevereiro de 2017.

____ANP. **Óleo diesel**. Setembro de 2016. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>, acesso em 15 de fevereiro de 2017.

____ANP. **Resolução ANP nº 40 de 2013**.

____ANP. **Resolução ANP nº 50 de 2013**.

____ANP. **Resolução ANP nº 45 de 2014**.

____ANP. **Resolução ANP nº 45 de 2015**.

ANWAR, F.; KAZI, T. G.; SALEEM, R.; BHANGER, M. I. **Rapid determination of some trace metals in several oils and fats**. *Grasas y Aceites*, 55. 2004.

BAS, Deniz; BOYACI, Ismail H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**. V. 78, n. 3, p 836–845, 2007.

BEZERRA, Marcos A; SANTELLI, Ricardo E; OLIVEIRA, Eliane P; VILLAR, Leonardo S; ESCALEIRA, Luciane A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**. V. 76, n. 5, p. 965 -977, 2008.

BRASIL. **Lei nº 13.623, de 23 de março de 2016**. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>, acesso em 15 de fevereiro de 2017.

BRAUN, Silvana; APPEL, Lucia Gorenstin; SCHMAL, Martin. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Quím. Nova**. São Paulo, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2004.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE – CNP. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília: CNT, 2012.

CRUZ, S. M; TIRK, P; NORA, F. M. D; SCHMIDT, L; WILTSCHE, H; BIZZI, C. A; KNAPP, G; FLORES, E. M. M. Feasibility of sulfur determination in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion using flame retardant. **Fuel**. V. 160, p. 108-113, 2015.

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

DONATI, G.L; SCHIAVO, Amais, D; NOBREGA, J.A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom**. Vol. 28, pp. 755–759., 2013

DRUMM, Fernanda C.; GERHARDT, Ademir E.; FERNANDES, Gabriel D.; CHAGAS, Patricia.; SUCOLOTTI, Mariana S.; KEMERICH, Pedro D. da C. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**. V. 18, p. 66-78, 2014.

DRUZIAN, Gabriel T; GIESBRECHT, Cristiano K; ROSA, Francisco C; GUIMARÃES, Regina C. L; GUARNIERI, Ricardo A; MELLO, Paola A; FLORES, Érico M. M. Determinação simultânea de metais e enxofre por ICP-OES em resíduos de destilação de petróleo. **Quim. Nova**. V. 39, n. 9, p. 1065-1070, 2016

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

FERREIRA, Sergio L.; DOS SANTOS, Antonio M.; DE SOUZA, Gustavo R.; POLITO, Wagner L.; MÓDOLO, Délson L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Quím. Nova**. V. 31, p. 539-545, 2008.

GODOY-CABALLERO, M. P.; ACEDO-VALENZUELA, M. I.; GALEANO-DÍAZ, T. 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 mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. N. 1313, p. 291–301. 2013.

GONZALÉZ, A. G.; HERRADOR, M. Á. **A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles**. Trends in Analytical Chemistry, V. 26, p. 227-238. 2006.

GRINDLAY, G; MORA, J; LOOS-VOLLEBREGT, M; VANHAECKE, F. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. V. 86, p. 42–49, 2013.

KORN, Maria. G. A.; SANTOS, Denilson. S. S.; WELS, Bernhard; VALE, Maria. G. R.; TEIXEIRA, Alete P.; LIMA, Daniel C.; FERREIRA, Sergio L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**. n. 73, p. 1–11, 2007.

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

LIU, Shuhui; XIE, Qilong; CHEN, Jie; SUN, Jianzhi; HE, Hui; ZHANG, Xiaoke. 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**. N. 1295, p. 16– 23, 2013.

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

LÓPEZ-GARCÍA, Ignacio; VICENTE-MARTÍNEZ, Yesica; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, Manuel. Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid–liquid microextraction. **Talanta**. N.124, p. 106–110, 2014.

LOURENÇO, Emilene C. **Desenvolvimento de método empregando microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel**. 2016. 71f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2016.

MANDLATEA, Jaime S; SOARES, Bruno M; SEEGER, Tassia S; VECCHIA, Paula D; MELLO, Paola A; FLORES, Erico M. M; DUARTE, Fabio A. Determination of cadmium and lead at sub-ppt level in soft drinks: An efficient combination between dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**. V. 221, p. 907–912, 2017.

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

NOMNGONGO, Philiswa N; NGILA, J. C. Determination of trace Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in diesel and gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample clean up with hollow fiber solid phase microextraction system. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. V. 98, p 54–59, 2014.

NOMNGONGO, Philiswa N; NGILA, J. C. Multivariate optimization of dual-bed solid phase extraction for preconcentration of Ag, Al, As and Cr in gasoline prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination. **Fuel**. V. 139, p 285–291, 2015.

NORA, Dalla; CRUZ, Sandra M; GIESBRECHT, Cristiano K; KNAPP, Gunter; WILTSCHE, Helmar; BIZZI, Cezar A; BARIN, Juliano S; FLORES, Erico M. M. A new approach for the digestion of diesel oil by microwave-induced combustion and determination of inorganic impurities by ICP-MS. **J. Anal. At. Spectrom.** V. 32, p. 408-414, 2017.

NOVAES, Cleber G; BEZERRA, Marcos A; SILVA, Erik G. P; SANTOS, Ana M. P; ROMÃO, Ivana L. S; NETO, João H. S. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical Journal**. V. 128, p, 331–346, 2016.

OLIVEIRA, Jussiane S. S; PICOLOTO, Rochele S; BIZZI, Cezar A; MELLO, Paola A; BARINB, Juliano S; FLORES, Erico M. M. Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES. **Talanta**. V. 144, p. 1052–1058, 2015.

PÉREZ, J. M. M.; MARTÍNEZ, L. V. **Determinación de antioxidantes mediante microextracción líquida dispersiva y cromatografía de líquidos: optimización del método de extracción**. Universidad de Alicante, Trabalho de Conclusão de Curso, 2014.

QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. **Revista virtual de Química**. N. 5, p. 376-384. 2011.

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

RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antonio F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Editora Cárta. 3ª Edição: São Paulo. 2014.

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

SÁNCHEZ, Raquel; SÁNCHEZ, Carlos; LIENEMANN, Charles P.; TODOLÍ, José L. Metal and metalloid determination in biodiesel and bioethanol. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. N. 30, p. 64-101, 2015.

SANT'ANA, Flavio W; SANTELLI, Ricardo E; CASSELA, Alessandra R; CASSELA, Ricardo J. Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Fuel Processing Technology**. V. 91, n. 11, p. 1422-1427, 2010.

SEREDHTI, Hassan; KHOJEH, Vahid; SAMADI, Soheila. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. **Talanta**. V. 83, n. 3, p. 885-890, 2011.

TURUNEN, M; PERANIEMI, S; AHLGREN, M; WESTERHOLM, H. Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic absorption spectrometry after acid digestion. **Anal. Chim. Acta**, v. 311, n. 1, p. 85-91, 1995.

WANG, Ya-Fen; HUANG, Kuo-Lin; LI, Chun-The; MI, Hsiao-Hsuan; LUO, Jih-Haur; TSAI, Perng-Jy. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. **Atmospheric Environment**. V. 37, n. 33, p. 4637-4643, 2003.